ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

CINQUIÈME SÉRIE.

1881

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
WURTZ, BERTHELOT, PASTEUR,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

CINQUIÈME SÉRIE. — TOME XXIV.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

1881

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

DIFFÉRENCE DE POTENTIEL

DES

COUCHES ÉLECTRIQUES

QUI RECOUVRENT

DEUX MÉTAUX EN CONTACT.

INTRODUCTION.

EXPOSÉ DU PHÉNOMÈNE ÉTUDIÉ.

On sait, depuis Volta, que, quand deux disques plans formés de *métaux différents* constituent les armatures d'un condensateur dont la lame isolante est une couche très mince d'air (ou d'un autre diélectrique), le condensateur est chargé si les deux métaux se touchent ou sont réunis métalliquement. En effet, si après les avoir isolés on vient à les écarter, l'un est chargé positivement, l'autre négativement. Du temps de Volta, les électroscopes étaient peu sensibles, la charge assez faible obtenue ainsi ne donnait qu'une déviation minime, et il était bon de charger un certain nombre de fois l'électroscope, en répétant l'expérience, pour avoir une déviation appréciable. Au-

jourd'hui nous possédons des instruments assez parfaits [1] pour accuser la millième partie de la charge obtenue sur chacun des plateaux, et depuis longtemps l'expérience est devenue trop facile à répéter pour laisser le moindre doute sur le résultat.

Or, que montre cette expérience fondamentale? Deux plateaux appliqués l'un contre l'autre ne se touchent qu'en quelques points, et, en réalité, sont séparés l'un de l'autre par une mince lame d'air dans la plus grande partie de leur étendue; du reste, on peut les laisser visiblement séparés partout et les réunir seulement par un fil métallique : le résultat est absolument le même [2]. Si, pendant que les plateaux communiquent métalliquement l'un avec l'autre, ils se trouvent chargés sur leur face en regard, c'est qu'il existe là deux couches électriques qui ne sont pas *au même potentiel*, sans quoi la charge serait nulle. On voit donc que deux métaux différents réunis métalliquement et en équilibre électrique sont recouverts, dans ce cas, de couches électriques à des potentiels inégaux.

D'autre part, les nombreux travaux faits sur la pile électrique ont conduit à ces lois universellement reconnues aujourd'hui :

1° *Dans une chaîne de corps conducteurs* (métalliques ou électrolytiques), *la différence de potentiel des deux corps extrêmes ne dépend que de la nature des divers conducteurs au contact.*

C'est-à-dire qu'elle est indépendante de la forme, de la position de ces conducteurs, de l'étendue des surfaces en contact, etc.

2° *Quand la chaîne ne renferme que des métaux à la même température, les deux extrêmes présentent la*

[1] Par exemple, l'électromètre de sir W. Thomson, modifié par M. Mascart.

[2] C'est ainsi qu'ont opéré tous ceux qui ont fait des mesures.

même différence de potentiel que s'ils étaient directement en contact.

Cette dernière loi, ou *loi des tensions*, énoncée pour la première fois par Volta, ainsi que la précédente, est une des mieux établies de la Physique ([1]).

Il résulte de ces lois que *la différence de potentiel des couches électriques qui recouvrent deux métaux dissemblables réunis métalliquement est une quantité constante*, quelle que soit la forme ou la position des métaux, qu'ils constituent ou non un condensateur.

C'est cette quantité, bien définie, dépendant de la nature des métaux, et peut-être aussi de la nature du milieu isolant dans lequel ils sont plongés, dont je me suis proposé de faire l'étude.

Volta et presque tous les physiciens qui ont mesuré cette quantité ont admis *a priori* qu'elle représentait la *différence de potentiel des métaux en contact*. C'est supposer que la couche électrique qui recouvre un métal est au potentiel même de celui-ci; or ce n'est pas certain. En effet, ne sait-on pas que, dans un condensateur, les couches électriques quittent les armatures métalliques pour se porter sur les faces opposées de la lame isolante? Il est donc fort probable que la couche électrique recouvrant un corps conducteur électrisé, qui, en réalité, fait toujours partie d'un condensateur dont l'autre armature est plus ou moins loin, se trouve dans le milieu isolant et non

---

([1]) Expérimentalement, elle est prouvée par le fait qu'après la réunion des deux extrémités de la chaîne métallique il y a encore équilibre, puisqu'un galvanomètre placé dans le circuit ne décèle aucun courant; il faut donc que, avant comme après le contact des métaux extrêmes, leur différence de potentiel soit la même. Au point de vue théorique, la loi résulte de l'application des deux principes fondamentaux de la théorie mécanique de la chaleur. Elle ne suppose rien, du reste, sur la grandeur de la différence de potentiel de deux métaux au contact et en équilibre, qui peut aussi bien être nulle qu'avoir une grande valeur. Nous ferons un usage continuel de cette loi.

sur le métal lui-même. Dès lors, s'il existe une *différence de potentiel au contact* entre le milieu isolant et le métal (ce qui est possible, mais non certain), la couche électrique qui recouvre celui-ci, qui le fait paraître *électrisé,* ne saurait être au même potentiel que lui.

Beaucoup d'autres physiciens, qui en général n'ont fait aucune recherche expérimentale sur la quantité qui nous occupe, ont nié au contraire l'existence d'une différence de potentiel entre deux métaux au contact. Cette assertion est encore moins fondée que la précédente : depuis longtemps on a répondu aux objections *théoriques* qu'ils invoquaient contre l'existence d'une différence de tension entre les deux métaux, et *aucune preuve expérimentale* d'une réelle valeur scientifique n'est venue appuyer leur opinion.

Nous resterons, pour l'instant, complètement étranger à cette discussion, et nous présenterons la quantité mesurée dans ces recherches pour ce qu'elle est réellement : *la différence de potentiel des couches électriques qui recouvrent deux métaux au contact et en équilibre.*

A la fin de ce Mémoire, nous serons plus à même de discuter ce qu'il y a de plus ou moins probable dans les différentes théories qui ont été adoptées à ce sujet.

Le présent travail sera divisé en quatre Parties :

1° Partie historique.

2° Exposé de la méthode employée et description des appareils.

3° Résultats expérimentaux (c'est la Partie la plus considérable ; elle sera divisée en plusieurs Chapitres).

4° Discussion des expériences et rapport du phénomène étudié avec les autres phénomènes électriques.

PREMIÈRE PARTIE.

HISTORIQUE.

Comme tout le monde le sait, c'est à Volta [1] que revient l'honneur d'avoir découvert les phénomènes électriques dus au contact des corps. Il s'est parfaitement rendu compte de leur nature et a vu que deux conducteurs au contact ne prenaient pas une différence de charge déterminée, mais qu'il existait une différence dans la *tension* de l'électricité des deux corps indépendante de leur charge totale. Il attribuait cet état à une *impulsion électrique*, due à la différence de nature des corps, qui produisait des tensions inégales et s'opposait ensuite à leur égalisation [2].

Sa discussion avec Galvani et la plupart de ses expériences sont tellement connues, tellement classiques, qu'il serait superflu de les rappeler ici. Je ferai pourtant remarquer que, si toutes ses expériences sont excellentes pour démontrer qu'en général deux corps au contact ont des tensions électriques différentes, toutes ne sont pas aussi bonnes pour mettre ce fait en évidence dans le cas de deux métaux. Dans la plupart effectivement, la disposition est un peu complexe; le contact de la main ou d'un corps humide intervient, et l'on peut supposer que la séparation des électricités se fait au contact du métal et du liquide et non au contact des deux métaux [3]. L'ex-

---

[1] Volta, *Annales de Chimie et de Physique*, 1re série, t. XL, p. 225 et suiv.; 1801.

[2] Cette hypothèse, reprise par Helmholtz (*Erhaltung der Kraft*, p. 47) et adoptée partiellement par Clausius (*Mech. Behandl. der Electr.*, ch. VII, § 2 et 3), est restée la plus simple et la plus plausible.

[3] On a même pris l'habitude, dans les Cours, de répéter et de rendre classique une de ses expériences les moins probantes à ce sujet, celle de la double lame de zinc et de cuivre, et de l'électromètre condensateur à plateaux d'un *même métal*. Il est vrai que, généralement, on n'expose les

périence d'un disque de zinc et d'un disque d'argent soutenus par des manches isolants, appliqués l'un contre l'autre, puis écartés, est la plus simple et la plus probante de toutes : c'est l'expérience fondamentale.

Outre Galvani, Volta eut un autre contradicteur, Fabroni [1], qui admettait que le dégagement d'électricité était dû aux actions chimiques entre les métaux et les liquides, ou même l'air ambiant. Cette théorie contenait les germes d'une grande vérité, à savoir que *l'énergie électrique d'un courant provient souvent de l'énergie potentielle des corps au contact, transformée* (en énergie actuelle) *par l'action chimique*. Elle fut méconnue d'abord et plus tard eut un grand succès. Malheureusement à une idée juste s'en joignait une fausse : c'est qu'il ne pouvait exister de différence de tension qu'au contact où se produit l'action chimique.

De la Rive [2], pénétré des idées de Fabroni, veut expliquer par une attaque des métaux le dégagement d'électricité observé dans les expériences de Volta. Voici son explication de l'expérience des disques de zinc et d'argent soutenus par des manches isolants, fort embarrassante pour sa théorie : « l'air attaque le zinc qu'il charge négativement, mais cette charge négative passe sur l'argent qui est en contact avec lui, tandis que l'air, chargé

---

idées de Volta sur l'électricité de contact que pour la combattre et prôner la théorie chimique de Fabroni; il est plus commode pour le professeur de répéter une expérience qui prête à la critique qu'une qui est à peu près irréprochable. Celle que l'on fait avec deux disques, l'un de zinc, l'autre de cuivre, soutenus par des manches isolants, appliqués l'un contre l'autre, puis écartés, est dans ce cas. Or on peut rendre leur charge visible à tout un auditoire en faisant communiquer l'un avec le sol, l'autre avec l'aiguille d'un électromètre à cadrans de sir W. Thomson, simplifié par M. Mascart. En chargeant les cadrans attractifs au potentiel absolu de 100 volts, en employant des disques de $0^m,10$ de diamètre, on peut obtenir une déviation de toute la longueur de l'échelle par l'écartement des plateaux.

[1] *Journal de Physique de l'abbé Rozier*, t. XLIX, p. 348; 1799.

[2] De la Rive, *Traité d'électricité*, t. II, p. 776.

positivement, repasse sa charge positive au zinc après la séparation des plateaux. » Qui ne voit le côté faible de cette pénible explication? Si l'air chargé positivement restait adhérent au plateau de zinc, la charge négative de celui-ci resterait sur le zinc vis-à-vis de la charge positive de l'air : aucun des deux plateaux ne paraîtrait chargé après l'écartement, car l'argent ne serait pas électrisé et les couches positives et négatives de l'air et du zinc se masqueraient réciproquement. Ayant oublié le principe de la condensation électrique dans son raisonnement, de la Rive l'oublie encore en répétant les expériences de Volta. Il tient le métal oxydable communiquant avec le plateau supérieur d'un électromètre condensateur à l'aide d'une pince en bois, c'est-à-dire avec un corps isolant dans l'air sec, et ne permettant pas à la condensation de se produire, conducteur dans l'air humide, cas où il observe effectivement des signes électriques. Du reste, pour de la Rive, le contact du métal et d'un liquide ne produit pas une différence de tension *déterminée* entre les deux corps et promptement rétablie dès qu'une cause quelconque l'a modifiée : « Tant que dure l'attaque chimique, les deux corps se chargent de quantités de plus en plus grandes d'électricités de signes contraires, et, si leur différence de tension ne croît pas au delà de toute limite, cela tient à ce que les électricités se recomposent à travers le contact. » Par conséquent cette différence de tension dépend essentiellement des circonstances de l'expérience, telles que la plus ou moins grande humidité et dès lors conductibilité de la couche d'oxyde formée. Ce dernier point, que de la Rive seul prétend avoir observé, est en contradiction complète avec les expériences de tous les savants qui se sont occupés de la question. Il est logiquement conduit par ses idées à déclarer que, si en augmentant le nombre des couples d'une pile on augmente la différence de tension des deux extrémités, cela tient uniquement à ce qu'on augmente la

difficulté qu'ont les deux fluides séparés à se réunir. Ainsi, pour de la Rive, la force électromotrice d'une pile varie essentiellement avec sa résistance intérieure. Or tout le monde sait aujourd'hui qu'elle ne dépend que de la nature des couples, est proportionnelle à leur nombre et absolument indépendante de leur résistance.

Les idées de Volta, si médiocrement attaquées par de la Rive, trouvent un défenseur dans Pfaff, de Kiel, qui, dans une Lettre adressée à Gay-Lussac [1], et qui est un modèle de netteté, réfute chacune des conclusions de de la Rive. Il reprend l'étude de l'électricité de contact des métaux placés dans différents gaz ; mais, au lieu d'employer la disposition vicieuse de de la Rive, il se sert d'une méthode parfaitement correcte. Un électromètre condensateur a ses deux plateaux formés de métaux *différents* (cuivre et zinc ou étain). Ces plateaux sont vernis sur leurs faces en regard. L'appareil est placé sous une cloche en verre qui permet de maintenir une atmosphère artificielle autour d'eux. Ceux-ci peuvent communiquer métalliquement (ou être isolés) à l'aide d'une tige de laiton se manœuvrant de l'extérieur. Enfin le plateau supérieur peut être soulevé, le manche qui le supporte passant dans une boîte à cuir et sortant de la cloche. Il est à même de répéter l'expérience fondamentale de Volta en entourant les plateaux de gaz secs, tels que l'air, l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, l'hydrogène carboné, l'acide carbonique. Dans tous ces gaz, l'expérience donne le même résultat, savoir : *une charge très nette des plateaux quand on les a réunis métalliquement, aucune charge si, après les avoir déchargés isolément, on répète l'expérience sans les faire communiquer métalliquement*. Il n'était guère possible de faire des expériences plus décisives.

---

[1] Insérée dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLI, p. 336; 1829.

De la Rive, non convaincu, voit le dégagement de l'électricité des expériences de Pfaff soit dans la pression des couches de vernis qui séparent les plateaux (ce que l'expérience montre être inexact), soit parce que ni le vide ni l'introduction d'un gaz sec ne saurait enlever complètement la couche d'air humide adhérente au zinc; ceci est plus juste, mais nous avons vu plus haut qu'on ne saurait expliquer ainsi le phénomène observé.

Péclet [1] reprend les expériences de Volta et de de la Rive pour mettre hors de doute l'existence de l'électricité de contact des métaux. Il montre que la charge prise par un électromètre dans l'expérience fondamentale (disques de zinc et de cuivre soutenus par des manches isolants, appliqués l'un contre l'autre, puis séparés normalement) est proportionnelle au nombre des opérations, ce qui prouve qu'après chaque contact les disques emportent toujours la même quantité d'électricité. Il établit que cette quantité est proportionnelle à l'étendue des faces en regard (proportionnelle à la capacité du condensateur) en ne recouvrant que partiellement les disques l'un par l'autre; qu'elle est indépendante de la *pression* et du *frottement*; qu'en séparant les disques, en les faisant glisser l'un sur l'autre, ils *ne sont pas chargés* (car lors de la rupture du dernier contact le condensateur a une capacité presque nulle).

Toutes ces expériences s'expliquent aisément d'après les idées de Volta et sont inexplicables par la théorie de de la Rive.

Il reprend une expérience de ce dernier auteur qui consiste à répéter l'expérience fondamentale avec deux plateaux, l'un de zinc, l'autre de cuivre, auxquels on a soudé deux fils de platine; ces plateaux sont *vernis complètement sur les deux faces*. Quand ils sont appliqués l'un contre

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. II, p. 233; 1841.

l'autre, si l'on fait toucher les deux fils de platine entre eux (ce qui fait communiquer métalliquement les plateaux), on les trouve chargés après l'écartement. Ils ne sont pas chargés si l'on omet de réunir les deux fils. De la Rive admet que l'air pénètre à travers le vernis et vient encore attaquer le zinc. Il croit en voir une preuve dans ce fait que la charge diminue quand le nombre des couches de vernis augmente. Péclet fait judicieusement remarquer qu'on augmente ainsi l'épaisseur de la lame isolante et qu'on diminue la capacité du condensateur. Il suffit de répéter *dans le même temps* un plus grand nombre de fois l'opération pour obtenir la même charge de l'électroscope avec une couche plus épaisse de vernis.

Péclet étudie aussi l'action des liquides sur les métaux, et ici commet l'erreur de croire que la différence de tension d'un métal et d'un liquide au contact est beaucoup plus grande que celle de deux métaux; l'opinion de Volta, qui la regardait au contraire comme plus faible, a été pleinement justifiée par toutes les mesures postérieures (Hankel, Gerland, Clifton, Ayrton et Perry).

L'excellent travail de Péclet ne laisse aucun doute sur l'existence *d'une différence de potentiel entre les couches électriques qui recouvrent deux métaux au contact.*

C'est précisément cette quantité qui a été mesurée par tous les physiciens qui ont employé des *méthodes électroscopiques,* quelle que soit leur disposition expérimentale.

La plupart d'entre eux, pourtant, ont cru mesurer la différence de potentiel *vraie* entre les deux métaux au contact; nous avons vu dans l'Introduction pourquoi l'on n'en est pas assuré.

Pour abréger, nous appellerons souvent *différence de potentiel apparente* des métaux cette quantité parfaitement définie que mesurent les diverses méthodes électroscopiques dont nous allons parler.

C'est à M. Kohlrausch ([1]) qu'est due la première de ces méthodes, et, quoique la plus ancienne, elle est restée la plus parfaite jusqu'ici ([2]). Elle offre le précieux avantage de rattacher directement la différence de potentiel apparente des métaux à la force électromotrice du Daniell, et par là de l'évaluer en valeur absolue. Elle est ainsi à l'abri de causes d'erreur graves que nous aurons à reprocher à quelques-unes des autres méthodes.

Malheureusement M. Kohlrausch, comme tous ceux qui se sont servis de sa méthode, a méconnu cet avantage et a rapporté ses mesures à la valeur du contact *zinc-cuivre*, pris arbitrairement égal à 100. C'est là une erreur grave, car le Daniell ne varie guère que de 0,01 à 0,02 de sa valeur, tandis que la différence de potentiel apparente du zinc et du cuivre au contact peut varier de plus de 0,25 de sa valeur moyenne, suivant l'état physique des surfaces métalliques ([3]). Heureusement M. Kohlrausch et les auteurs qui ont employé sa méthode ont donné les nombres mêmes fournis par l'observation, ce qui fait que le travail expérimental conserve toute sa valeur.

M. Hankel ([4]) a poursuivi l'étude commencée par M. Kohlrausch. Il a eu le tort d'abandonner la méthode de son prédécesseur pour une autre ([5]), plus simple il est vrai, mais bien plus défectueuse. Elle ne permet d'obtenir que des valeurs relatives pour les divers métaux et force à amener les surfaces métalliques à une distance uniforme et constante dans toutes les expériences comparatives : une erreur de $\frac{1}{20}$ de millimètre sur ces distances

---

([1]) *Pogg. Ann.*, t. LXXXVII, p. 13, et t. LXXXVIII, p. 465.

([2]) Cette méthode est décrite dans le *Traité d'électricité* de M. Mascart, t. II, p. 353 et suiv.

([3]) *Voir* les expériences rapportées Chapitre I, IIIe Partie, sur la constance du Daniell, et celle du Chapitre II sur la variabilité du contact zinc-cuivre.

([4]) *Pogg. Ann.*, t. CXV, p. 57, et t. CXXVI, p. 286.

([5]) Décrite dans le *Traité d'électricité* de M. Mascart, t. II, p. 359.

fausse la mesure de $\frac{1}{20}$. Quoique ce ne soit pas là le seul défaut de cette méthode, l'auteur a su en tirer un excellent parti. Ses recherches ont porté sur tous les métaux qu'on peut se procurer aisément en plaques. Il a signalé le premier la grande influence de l'état de la surface métallique. Enfin, il a étendu ses recherches au contact des liquides et des métaux. Aucun travail depuis Volta n'avait fait autant progresser cette partie de la science.

M. Gerland ([1]) emploie la méthode de M. Kohlrausch et, rapportant comme lui la mesure à la valeur du contact zinc-cuivre, prise comme étalon de différence de potentiel, complique la disposition expérimentale par l'emploi d'un deuxième condensateur formé de ces deux métaux. Cette erreur ne se comprend plus après les travaux de M. Hankel et est d'autant plus singulière que M. Gerland reconnaît lui-même que la différence de potentiel entre le cuivre et le zinc peut varier de 94,9 à 103,5. Il insiste, avec raison, sur la nécessité de surfaces métalliques très propres. La plupart de ses expériences ont porté sur le contact des liquides et des métaux, sujet déjà traité par M. Hankel.

M. Clifton ([2]) a dirigé ses recherches sur la part qui revient à chacun des contacts d'un élément hydro-électrique dans la différence de potentiel que manifestent les deux électrodes (force électromotrice). On lui doit une très jolie expérience montrant, mieux encore que ne l'avait fait sir W. Thomson ([3]), que les couches électriques qui recouvrent deux métaux réunis par de l'eau sont au même potentiel. C'est la justification d'une des idées les plus critiquées de Volta. Ses expériences ont été effectuées par la méthode de M. Kohlrausch, perfectionnée par l'emploi d'un électromètre très sensible et d'isolateurs Thomson. Au lieu d'employer le Daniell, il se sert du

([1]) *Pogg. Ann.*, t. CXXXIII, p. 513; 1868.
([2]) *Proceedings of the royal Society*, t. XXVI, p. 299; 1877.
([3]) F. Jenkin, *Traité d'électricité*, p. 48.

Latimer-Clark comme étalon de force électromotrice. Ce choix est excellent, mais il en méconnaît l'importance. En effet, M. Clifton ne paraît pas se douter de la variabilité de la différence de potentiel apparente de deux mêmes métaux suivant l'état de leur surface; comme MM. Kohlrausch et Gerland, il rapporte ses nombres au contact zinc-cuivre, dont il fixe la valeur absolue à $0^{volt},8516$ ([1]). La constance de ce nombre admise, *a priori*, l'entraîne à une erreur grave : il voit varier, dans ses diverses expériences, le rapport de la valeur du contact *zinc-cuivre* à celle de son étalon de force électromotrice; il en conclut que l'élément Latimer-Clark n'est pas constant. Nous verrons qu'au contraire cet élément présente une constance remarquable ([2]). Mais ajoutons que, M. Clifton ayant donné les nombres mêmes fournis par l'observation, son excellent travail expérimental ne perd rien de sa valeur.

Presque à la même époque, MM. Ayrton et Perry ([3]) effectuaient au Japon un travail analogue à celui de M. Clifton, mais plus complet. Ils ont imaginé une méthode nouvelle qui est certainement la plus compliquée et la plus défectueuse de toutes celles qui ont été employées. Elle nécessiterait, pour fournir des résultats exacts, une disposition mécanique parfaite et un isolement absolu des plateaux. La longueur de l'expérience rend cette dernière condition indispensable; la complication de la disposition expérimentale rend la première difficile à réaliser d'une façon suffisante. Aussi les nombres obtenus successivement pour une même valeur présentent-ils des écarts parfois considérables : les auteurs sont forcés de prendre la moyenne d'un assez grand nombre d'observations. Ils semblent admettre encore que la valeur de la différence de

---

([1]) Quelle précision pour un nombre qui varie entre $0^{volt},63$ et $0^{volt},92$!

([2]) IIIe Partie, ch. I, § 1.

([3]) *Proceedings of the royal Society*, n° 186 (1878), et t. XXVIII, n° 194, p. 421 ; mars 1879.

potentiel apparente de deux métaux est invariable; aucune expérience n'est faite pour voir si elle ne dépend pas de l'état physique des surfaces. Si la partie expérimentale de leur travail est d'une bien médiocre valeur, la partie théorique vaut mieux. Les auteurs ont une idée très juste du phénomène étudié ; ils exposent de la façon la plus nette l'influence que peut avoir le gaz entourant les plateaux [1]. Comme celle de M. Clifton, leur conclusion est que la différence de potentiel aux deux électrodes d'un élément hydro-électrique, c'est-à-dire sa force électromotrice, est la somme algébrique des différences de potentiel apparentes obtenues entre les divers corps au contact dans la pile.

MM. Hankel, Gerland, Clifton, Ayrton et Perry ont étudié, comme nous l'avons déjà dit, la différence de potentiel d'un métal et d'un liquide au contact. Ces expériences présentent une grave difficulté qui m'empêche d'avoir confiance dans leurs résultats, bien peu concordants du reste : le métal qui plonge dans le liquide ne peut, comme ils l'admettent, être identique avec le métal de même nature qui forme l'un des plateaux du condensateur ; fût-il identique au moment où on l'immerge, il cesse rapidement de l'être par suite d'altération presque immédiate de la surface métallique, ainsi que nous le verrons plus loin. La différence de potentiel entre le métal du plateau et la surface du métal immergé est de l'ordre de grandeur des nombres obtenus dans les expériences et constitue une cause d'erreur qui peut modifier du tout au tout la valeur observée et même changer son signe. Tout ce qu'on peut conclure de ces expériences, c'est qu'en général la diffé-

---

[1] J'ai exposé exactement la même idée à la Société de Physique (séance du 6 février 1880), dans le *Journal de Physique* (t. IX, n° 101, mai 1880), et dans un article de la *Revue scientifique* (1er mai 1880). Je croyais alors que personne n'avait encore indiqué nettement le rôle que pouvaient jouer les gaz dans les mesures électroscopiques ; je reconnais que MM. Ayrton et Perry avaient eu la même idée avant moi.

rence de potentiel apparente entre un liquide et un métal est faible par rapport à celle de deux métaux entre eux.

Sir W. Thomson, à diverses époques, a fait quelques expériences isolées sur la différence de potentiel des couches électriques qui recouvrent deux métaux au contact. Ses méthodes se distinguent de toutes les autres par l'originalité et l'élégance; quoique parfaitement correctes en principe, elles ne sont pas toujours assez précises pour pouvoir être considérées comme de véritables méthodes de mesure. Ainsi les divers *égaliseurs de potentiel* de sir W. Thomson (appareil à chevilles ([1]), appareil à écoulement d'eau ([2]), de limaille ([3]) ou à combustion ([4]) à l'intérieur d'un inducteur) nécessiteraient un isolement parfait pour donner des résultats précis; mais ils sont excellents pour mettre en évidence l'existence même du phénomène.

Malgré les limites étroites que je me suis imposées dans cette partie historique, je ne saurais passer sous silence une des plus jolies expériences de sir W. Thomson, celle où il emploie un appareil rappelant son électromètre à cadran ([5]).

Une légère aiguille métallique, analogue à celle de ce dernier appareil, est suspendue horizontalement au-dessus de deux demi-disques, l'un en zinc, l'autre en cuivre, séparés par un intervalle linéaire suivant un diamètre du disque qu'ils constituent par leur ensemble.

Quand l'aiguille n'est pas chargée, elle est en équilibre dans une position symétrique par rapport au diamètre de séparation. On fait communiquer métalliquement les deux

---

([1]) *Reprint of papers on electr. and magn.*, § 424. — MASCART, *Électr.*, § 890.

([2]) *Repr. of pap.*, § 402.

([3]) *Repr. of pap.*, § 406.

([4]) *Phil. Mag.*, janvier 1868. — *Repr. of pap.*, § 412-413.

([5]) *Proceed. of the liter. and phil. Soc. of Manchester*, vol. II, p. 176-177. — *Reprint of papers on electr. and magn.*, § 400.

demi-disques. Vient-on alors à charger positivement l'aiguille, elle dévie vers le cuivre; si on la charge négativement, elle dévie vers le zinc. Peut-on montrer plus nettement l'existence d'une différence de potentiel entre les couches électriques qui recouvrent deux métaux au contact? Sir W. Thomson compense cette différence de potentiel par une force électromotrice prise par dérivation sur un courant et qu'il intercale dans le fil réunissant les deux demi-disques. Il trouve que pour ramener l'aiguille dans sa première position (pour qu'étant chargée elle ne dévie ni vers le zinc ni vers le cuivre) il faut une force électromotrice comprise entre 0,6 et 0,7 de Daniell [1].

Dans une autre expérience [2] il réunit le zinc et le cuivre par une goutte d'eau; l'aiguille, chargée ou non chargée conserve la même position : les couches électriques qui recouvrent le cuivre et le zinc réunis par de l'eau sont donc au même potentiel.

Pour compléter cet exposé, signalons encore les recherches de M. Brown [3] et de M. Exner [4]. Ces deux auteurs, partisans de la théorie chimique, appuient leur opinion d'expériences bien peu probantes. M. Brown détermine la différence de potentiel apparente du cuivre et du fer successivement dans l'air, dans l'acide sulfhydrique et dans l'acide chlorhydrique; les résultats ne sont pas les mêmes : il en conclut que le dégagement de l'électricité est dû à l'action chimique. Les différences observées par M. Brown proviennent principalement de ce que le cuivre,

---

[1] Comme on le verra plus loin, la méthode que j'ai employée est aussi une méthode de compensation, mais susceptible d'une précision plus grande que celle de sir W. Thomson et en différant sous tous les autres rapports. Ce n'est que récemment que j'ai connu cette jolie expérience de sir Thomson; je me servais alors depuis longtemps de ma méthode et je l'avais déja publiée.

[2] F. JENKIN, *Electricity and magnetism*, § 22, p. 48.

[3] *Phil. Magaz.* t. V, VI (août 1878) et VII (fevrier 1879).

[4] *Akad. der Wissensch.*, t. LXXX (17 juillet 1879); Vienne.

dans l'acide sulfhydrique, se sulfure immédiatement; l'expérience n'est plus comparable à celle de l'air, puisque la condensation électrique s'opère entre du fer et du cuivre *sulfuré*. Nous verrons (IIIe Partie, ch. II) l'importance d'une altération même invisible de la surface métallique dans la valeur des nombres. Même objection dans le cas de l'acide chlorhydrique.

Quant aux expériences de M. Exner, elles ne sont même pas toujours correctes [1]; un certain nombre n'ont donc aucune valeur scientifique. D'autres expériences parfaitement correctes, effectuées par la méthode de M. Kohlrausch sur des plateaux paraffinés, montrent que les nombres obtenus dans ce cas sont sensiblement les mêmes que ceux fournis par des plateaux nus dans l'air. Il paraît résulter de là que l'influence de la nature de la lame isolante (paraffine ou air) est très faible ou nulle, que tout, ou presque tout, est dû au contact des métaux eux-mêmes. Cette conclusion est absolument contraire aux idées de l'auteur [2].

Le lecteur s'étonnera peut-être que je ne fasse pas mention ici des mesures de la différence de potentiel des métaux au contact au moyen du phénomène Peltier. Ces mesures,

---

[1] Par exemple, l'expérience dans laquelle du chlore attaque la surface inférieure seulement d'un disque d'argent, la surface supérieure recouverte de paraffine étant placée vis-à-vis d'une seconde surface d'argent paraffinée (p. 15 et 16 de l'Extrait des *Comptes rendus de l'Académie de Vienne*).

[2] J'ai reçu tout récemment de Berlin un travail de M. F. Schultze-Berge (8 novembre 1880), destiné principalement à réfuter les expériences de M. Exner. Ce travail m'a paru fort bien fait. L'auteur emploie dans ses mesures exactement la même méthode que moi. Quoique j'aie publié cette méthode plusieurs mois avant lui (*Société de Physique*, 6 février 1880; *Journal de Physique*, mai 1880; *Académie des Sciences*, 26 avril 1880), je suis convaincu, par une Lettre que j'ai reçue de M. Schultze-Berge, qu'il l'a retrouvée de son côté sans avoir connaissance de mon travail. Cette méthode de mesure, qui donne des résultats bien plus précis même que celle de M. Kohlrausch, appartient donc à M. Schultze-Berge aussi bien qu'à moi-même. Je crois pourtant avoir donné, par une meilleure disposition expérimentale, un plus haut degré de précision aux mesures.

comme nous le verrons dans la quatrième Partie de ce travail, donnent des nombres qui n'ont aucun rapport avec ceux fournis par les méthodes électroscopiques : le phénomène Peltier mesure une quantité entièrement différente de celle que nous nous sommes proposé d'évaluer. Un paragraphe consacré à ce phénomène montrera, du reste, qu'on ne peut s'en servir pour connaître la différence de potentiel *vraie* des métaux au contact, comme l'ont cru quelques auteurs.

DEUXIÈME PARTIE.

MÉTHODE ET DISPOSITION EXPÉRIMENTALE.

I. — Principe de la méthode employée.

La méthode que j'ai employée pour mesurer la différence de potentiel des couches électriques qui recouvrent deux métaux au contact diffère complètement des précédentes, car c'est une méthode de compensation susceptible d'une grande précision ; en voici le principe.

Supposons deux métaux quelconques réunis par un fil métallique : leurs couches électriques présentent une certaine différence de potentiel a qui est précisément la quantité à déterminer, et du reste, en vertu de la loi des tensions, a est absolument indépendant de la nature du fil qui relie les deux métaux. Coupons celui-ci en un point, et entre les deux bouts, primitivement au même potentiel, introduisons une différence de potentiel e, variable à volonté d'une façon continue et constamment connue : il est clair que la différence de potentiel des deux couches électriques deviendra $a+e$. Faisons varier e dans le sens convenable jusqu'à ce que les couches soient amenées au même potentiel, nous aurons alors $a+e=0$, d'où $a=-e$, et, puisque e est connu, la différence de potentiel cherchée a sera déterminée.

La *force électromotrice de compensation* (e) s'obtient à l'aide d'une dérivation prise sur un courant.

Le moyen de constater que les couches électriques des métaux ont été amenées au même potentiel est aisé à trouver. Ces métaux constituent deux plateaux A et B, dont les surfaces parallèles sont amenées à une très petite distance l'une de l'autre, *sans se toucher;* ils forment ainsi un condensateur dont la lame isolante est une mince couche d'air (ou d'un autre gaz). L'un d'eux, A, communique d'une façon permanente avec un électroscope très sensible. Si les deux couches électriques qui peuvent recouvrir les faces en regard des plateaux ont été amenées au même potentiel, elles renferment une quantité nulle d'électricité, le condensateur n'est pas chargé et, après avoir isolé A, l'écartement des plateaux ne fait pas dévier l'électroscope; si au contraire les couches électriques n'ont pas été amenées au même potentiel, elles renferment une quantité d'électricité d'autant plus grande que leur potentiel est plus différent; le condensateur est chargé et l'écartement des plateaux fait dévier l'électroscope. Le sens de cette déviation indique de quelle manière on doit faire varier la force électromotrice de compensation.

On voit que dans cette méthode on n'a pas, comme dans les autres, à mesurer une charge électrique; on constate seulement que la charge d'un condensateur a été rendue nulle par une force électromotrice convenable, qui mesure précisément la quantité cherchée. Il en résulte les avantages suivants :

L'exactitude de la méthode est indépendante :

1° De la sensibilité de l'électromètre, qui ne joue ici que le rôle d'un électroscope;

2° De la distance des deux plateaux, soit dans la position rapprochée, soit dans la position écartée, de leur dimension, d'un défaut de parallélisme;

3° De la constance diélectrique du gaz interposé (ce qui

est important quand on veut faire varier la nature du gaz isolant).

Cette méthode peut, par là, acquérir une grande précision. En effet, l'électroscope peut être au maximum de sensibilité dans le voisinage de l'équilibre instable, sans qu'on ait à craindre que les variations de cette sensibilité, qui se produisent toujours dans ce cas, puissent troubler l'exactitude des mesures; les deux plateaux peuvent être amenés aussi près que possible, sans se toucher, ce qui augmente beaucoup la force condensante et dès lors la précision, sans qu'on ait à se préoccuper de rendre cette petite distance uniforme et constante dans les expériences successives.

En fait, la précision est généralement de $\frac{1}{500}$ de Daniell et atteint avec un très bon réglage des plateaux $\frac{1}{2000}$ [1].

Comme dans toute méthode de compensation, la limite de l'erreur est connue immédiatement par l'expérience même.

Enfin un isolement parfait, jamais nuisible, n'est pas aussi indispensable ici que dans d'autres méthodes.

Avant de décrire la disposition expérimentale adoptée, je crois utile de donner l'énoncé de deux théorèmes [2] qui précisent les conditions requises pour une mesure exacte.

---

[1] J'entends par là que l'erreur en plus ou en moins ne dépasse pas $\frac{1}{500}$ de Daniell ou $\frac{1}{2000}$. Plusieurs physiciens ont attribué à leurs mesures une sensibilité aussi grande ou même plus grande, parce qu'une différence de potentiel d'un Daniell donnait, par exemple, 250^{div} de l'échelle, et qu'ils pouvaient apprécier le quart ou le dixième d'une division; ils en concluaient à une précision de $\frac{1}{1000}$ ou de $\frac{1}{2500}$. C'est là une illusion; il suffit, pour s'en convaincre, de voir les nombres obtenus successivement pour une même valeur.

[2] Ces deux théorèmes se démontrent aisément en s'appuyant sur le principe de la superposition des états d'équilibre.

II. — Théorèmes.

Théorème I. — *Quand un système de masses électriques est extérieur a une surface de niveau fermée* S, *on peut, sans changer l'effet sur les masses intérieures, remplacer ce système par un second donnant sur la surface* S *le même potentiel que le premier,* ou même un potentiel différent, ce qui n'a d'autre effet que de faire varier le potentiel absolu des masses intérieures d'une *même* quantité, mais ce qui ne change pas les autres phénomènes électriques, puisque ceux-ci ne dépendent que des différences de potentiel.

En d'autres termes, une surface de niveau de *forme invariable* joue le rôle d'un écran électrique parfait pour les phénomènes qui ont lieu dans son intérieur.

On réalise cette surface de niveau à l'aide d'une enveloppe métallique fermée (d'un même métal).

Dans l'état d'équilibre, c'est une surface de niveau de forme invariable qui constitue un écran *électrostatique* parfait.

Mais il n'en est plus de même quand l'équilibre n'est pas atteint ; l'enveloppe métallique n'est plus une surface de niveau généralement : elle ne peut donc constituer un écran *électrodynamique* parfait.

Il ne faut pas oublier que la variation de charge d'un corps extérieur à l'écran électrique peut avoir de l'influence sur une mesure électroscopique qui a lieu à ce moment même.

Théorème II. — *Si un conducteur* A *est enveloppé seul et complètement par un conducteur* B, *la charge électrique de* A *est proportionnelle à la différence de potentiel entre* A *et* B, *et* (en vertu du théorème I) *elle ne dépend nullement des masses électriques extérieures à* B.

La surface intérieure de A et la surface extérieure de B

constituent les deux armatures d'un condensateur, séparées par un intervalle que nous supposons parfaitement isolant. Soient C_1 la capacité de ce condensateur et V_1 la différence de potentiel des couches électriques qui recouvrent les surfaces en regard des deux conducteurs [1]. La quantité q d'électricité que renferme chaque couche est, d'après la définition même de la capacité du condensateur,

$$q = C_1 V_1 \qquad (1)$$

en valeur absolue.

Si le corps A se déplace à l'intérieur de B, la capacité du condensateur variera; soit C_2 sa nouvelle valeur. Supposons que A soit isolé; dès lors il conservera sa charge q et l'on aura

$$q = C_2 V_2, \qquad (2)$$

V_2 étant la nouvelle différence de potentiel entre A et B; mais, si B conserve le même potentiel, la variation de A sera $V_2 - V_1$, et, en vertu de (1) et de (2), on aura

$$V_2 - V_1 = V_1 \left(\frac{C_1}{C_2} - 1 \right) \quad [1]. \qquad (3)$$

Si la différence de potentiel V_1 est nulle, A ne change pas de potentiel en se déplaçant à l'intérieur de B, et un

---

[1] Il n'est pas certain, comme nous l'avons vu dans l'Introduction, que la couche électrique qui recouvre un conducteur entouré d'un milieu isolant soit au même potentiel que lui.

[1] Cette équation montre que la variation de potentiel $V_2 - V_1$ de A sera proportionnelle à la différence primitive V_1 entre A et B, à condition que $\frac{C_1}{C_2}$ *soit constant* dans les expériences comparatives. Si un électromètre est relié à A et que sa capacité soit négligeable devant C_2, ses indications feront ainsi connaître V_1. Si la charge prise par l'électromètre, sans être négligeable devant celle de A, est proportionnelle à la variation de potentiel, celle-ci sera encore proportionnelle à V_1; mais il n'en est plus de même si les charges prises par l'électromètre ne sont pas proportionnelles aux variations de potentiel. Ces remarques sont utiles pour la critique des autres méthodes électroscopiques.

électroscope quelconque relié à A ne déviera pas, quel que soit le déplacement. Si V_1 n'est pas nul, le déplacement de A fera dévier un électroscope sensible qui communiquera avec lui.

Tel est le principe de la méthode indiquée déjà plus haut pour constater l'égalité de potentiel entre les couches électriques de deux plateaux métalliques. Mais on voit que, pour être à l'abri de toute cause d'erreur provenant de masses électriques étrangères, il faut que l'un des plateaux ait des prolongements métalliques *de même nature que lui* et formant une enveloppe *complète* autour de l'autre plateau; en outre, il faut que cette enveloppe et le plateau qui en fait partie restent au même potentiel pendant le déplacement.

Il est rare qu'on s'astreigne à des conditions aussi rigoureuses. Les écrans électriques prolongeant l'un des plateaux sont généralement de nature différente et par là à un potentiel qui n'est pas exactement le même. Ils sont plus ou moins complets. On doit, dans chaque disposition expérimentale particulière, s'assurer si les erreurs qui résultent de ces imperfections sont sensibles ou non.

Remarquons encore que, pour une même valeur de V_1 (quantité à apprécier), la variation $V_2 - V_1$ donnée par l'électromètre sera d'autant plus considérable que C_1 sera plus grand, c'est-à-dire que les surfaces des plateaux seront plus voisines. Plus les plateaux sont rapprochés dans la première position, plus on gagne en sensibilité.

Passons maintenant à la description des appareils.

III. — Force électromotrice de compensation et mesure de la force électromotrice d'une pile.

La disposition expérimentale qui m'a servi à obtenir une force électromotrice de compensation variable à volonté d'une façon continue et constamment connue, néces-

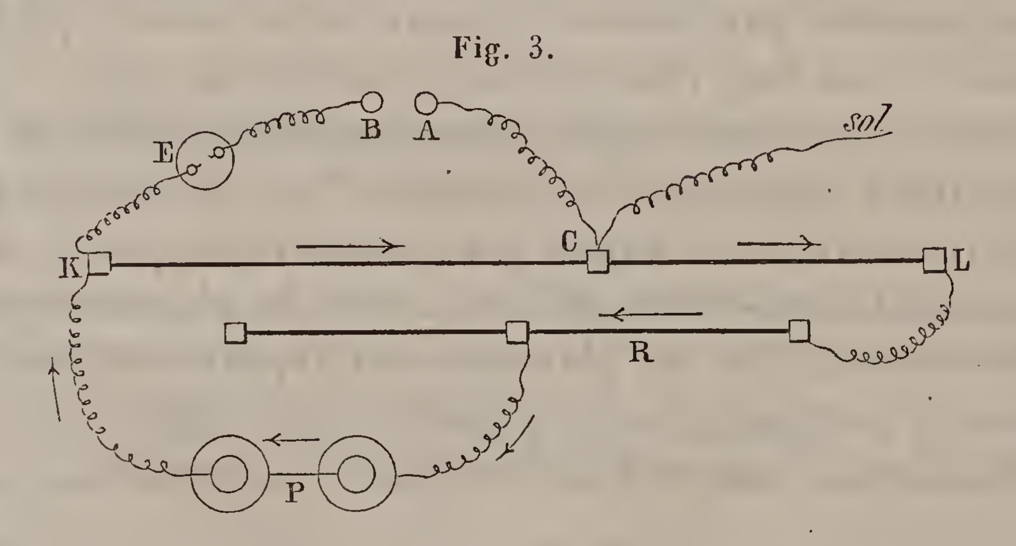
sitée par la méthode dont je viens d'exposer le principe, m'a permis aussi de mesurer la force électromotrice d'un élément de pile; et, je ne crains pas de l'affirmer, cette méthode de mesure est plus rapide et plus précise qu'aucune de celles employées jusqu'ici dans ce but. Au fond, elle n'est autre que la méthode de compensation bien connue de du Bois-Reymond, dans laquelle le galvanomètre est remplacé par l'électromètre capillaire de M. Lippmann.

Comme j'ai eu constamment, dans le cours de ces recherches, à mesurer des forces électromotrices de pile, je crois utile de donner avec quelques détails la méthode qui m'a servi; deux mots suffiront ensuite pour indiquer l'application de cette disposition expérimentale à la mesure des différences de potentiel des métaux.

Un courant constant (ou que nous supposerons tel pour l'instant) traverse le fil de platine d'un rhéostat de Pouillet, auquel nous donnerons le nom de *compensateur*, d'après le rôle qu'il joue ici.

Entre le zéro K (*fig.* 3) et le curseur C il existe une

Fig. 3.



différence de potentiel proportionnelle à la longueur du fil compris entre ces deux points (d'après la loi d'Ohm), et par conséquent mesurée par le nombre de l'échelle graduée devant lequel est placé ce curseur.

Le curseur C communique avec l'une des bornes A de l'électromètre de M. Lippmann; l'extrémité du fil corres-

pondant au zéro K communique avec l'autre borne B de l'électromètre, soit directement, soit par l'intermédiaire d'un élément de pile E, pris comme étalon de force électromotrice ou de l'élément de pile à étudier. Ces changements s'obtiennent très rapidement à l'aide d'un commutateur à mercure.

Pour régler l'électromètre, faisons communiquer directement le zéro K du compensateur avec la borne B, amenons le curseur C jusqu'au zéro K de la graduation : la colonne mercurielle prendra une certaine position dans le tube capillaire. Rendons son image tangente au fil du réticule oculaire du microscope, en agissant sur les vis calantes du support de celui-ci. L'appareil étant ainsi disposé, toutes les fois que l'image de la colonne mercurielle redeviendra tangente au fil du réticule oculaire, la même différence de potentiel [1] existera entre les deux mercures ou les deux bornes de l'instrument.

Pour abréger le langage, nous dirons que l'électromètre est alors au zéro.

Si maintenant nous introduisons, à l'aide du commutateur, un élément de pile entre le zéro K et la borne B (ce que nous appellerons *opposer un élément au compensateur*), la différence de potentiel entre les deux bornes de l'électromètre s'accroîtra de la force électromotrice de cet élément et l'extrémité de la colonne mercurielle changera de position.

On avance alors le curseur du compensateur de façon à ramener l'électromètre au zéro, ce qui est possible si le sens du courant passant dans le fil est convenable.

---

[1] Cette différence de potentiel constante n'est pas tout à fait nulle, parce que, quand le curseur est au zéro, il existe encore une certaine longueur de conducteurs métalliques traversés par le courant entre le curseur et la borne où s'attache le fil communiquant avec la borne B de l'électromètre. Cela n'a du reste aucune importance pour l'exactitude des mesures.

Désignons par a la différence de potentiel présentée par les deux électrodes (formées de métaux identiques) de l'élément en circuit ouvert, c'est-à-dire sa force électromotrice, et par e celle qui existe alors entre le curseur du compensateur et le zéro; on a

$$a + e = 0,$$

d'où

$$a = -e,$$

puisque la différence de potentiel entre les deux bornes de l'électromètre a été ramenée à la même valeur.

Soit n le nombre de l'échelle vis-à-vis duquel se trouve alors le curseur. Répétons la même expérience, mais en substituant à l'élément précédent l'élément étalon; soit N le nombre de l'échelle vis-à-vis duquel il faut placer le curseur pour amener l'électromètre au zéro. Il est évident que le rapport $\frac{n}{N}$ représente la force électromotrice du premier élément en prenant celle de l'étalon comme unité.

Si simple que soit le calcul qui consiste à diviser n par N, on s'en dispense par l'artifice suivant : on règle le compensateur de façon que $N = 1000$; pour cela (l'échelle ayant plus de 1^m de longueur et étant graduée en millimètres), on place le curseur vis-à-vis de la division 1000; on oppose au compensateur l'élément étalon, et, à l'aide d'un rhéostat auxiliaire R [1], on fait varier l'intensité du courant jusqu'à ce que l'électromètre soit revenu au zéro; il faut alors 1000^{div} du compensateur pour compenser l'étalon, et si, en lui substituant un autre élément, 532 est le nombre de compensation, la force électromotrice de cet élément est 0,532, en prenant pour unité celle de l'étalon.

Celui-ci a d'abord été dans mes premières recherches

---

[1] Ce rhéostat n'a pas besoin de graduation, mais il faut qu'il soit stable.

un Daniell construit avec soin dont la force électromotrice était $1^{volt},15$; mais bientôt je lui ai préféré l'élément Latimer-Clark, étalon adopté par l'*Association britannique* et fixé par elle à la valeur de $1^{volt},457$ [1]; j'ai reconnu, par la comparaison de plusieurs éléments fournis par l'Association, qu'il était bien plus constant que le Daniell.

Pour éviter, en touchant le curseur C avec la main, de faire varier son potentiel, celui-ci communique toujours avec le sol (conduite de gaz). Il faut alors isoler toutes les autres parties du courant, et la pile en particulier.

Nous avons supposé que le courant qui passe dans le fil du compensateur conservait la même intensité. On peut le vérifier aisément en opposant au compensateur l'étalon et amenant le curseur au point convenable pour que l'électromètre soit au zéro. Si le courant est constant, la différence de potentiel entre les deux bornes de l'électromètre ne change pas, et la colonne mercurielle est immobile; si le courant varie, la colonne monte ou descend, et l'œil suit ainsi ses moindres variations.

La pile P dont je me suis servi consistait en 2 éléments Daniell grand modèle, présentant une faible résistance intérieure. J'ai reconnu que leur force électromotrice variait peu et d'une façon très lente, mais qu'il en était tout autrement de la résistance intérieure. Celle-ci éprouve des variations brusques très fréquentes (plusieurs fois en une seconde), accusées par les oscillations de la colonne mercurielle. Le remède était simple : j'ai employé une résistance extérieure à la pile assez grande pour rendre la résistance intérieure relativement faible et ses variations

---

[1] Le volt est par définition égal à 10^8 unités électromagnétiques absolues (centimètre, gramme, seconde). Mais, de même que le mètre, au lieu d'être de $\frac{1}{40000000}$ du méridien, est en réalité la longueur d'une barre de platine déposée aux Archives, le volt, toujours déterminé maintenant par le Latimer-Clark, est en réalité le $\frac{1}{1,457}$ de sa force électromotrice.

insignifiantes. Mais, voulant obtenir entre les deux extrémités du fil du compensateur une différence de potentiel d'environ $1^{D^{ll}}$,5, il m'a fallu prendre un fil assez fin pour avoir à lui seul les trois quarts de la résistance totale ce qui n'a eu d'autre inconvénient du reste qu'un défaut de solidité, qui m'a obligé à le remplacer plusieurs fois [1].

Un dernier détail, mais d'une grande importance pratique : il faut mettre un interrupteur I (*fig.* 5), sur le trajet du fil de communication entre le curseur C et la borne A de l'électromètre; cet interrupteur ne doit établir la communication qu'au moment même de l'observation, et habituellement doit isoler la borne A. On évite ainsi de blesser l'électromètre capillaire en introduisant une trop grande différence de potentiel entre ses deux bornes, pendant la manœuvre de l'expérience [2].

Grâce à l'emploi d'un électromètre au lieu du galvanomètre, et surtout grâce à l'extrême sensibilité de l'instrument imaginé par M. Lippmann, cette méthode présente de sérieux avantages sur celle de du Bois-Reymond et généralement sur toutes celles qui ont été employées dans le même but.

---

[1] Le calcul fait voir aisément qu'avec des éléments de pile Daniell, la disposition la plus avantageuse consiste à en mettre deux en tension et à les choisir de la plus grande surface possible.

[2] Quand une trop grande différence de potentiel est maintenue quelques secondes entre les deux bornes, il se produit suivant le signe, soit un dégagement d'hydrogène, soit des cristaux de sulfate de mercure dans le tube capillaire : l'appareil ne peut plus fonctionner. Pour le remettre en état, il suffit d'augmenter la pression du mercure dans le tube et d'imprimer quelques secousses à l'instrument, ce qui chasse les bulles de gaz ou les cristaux.

Il est bon, avant de s'en servir, d'aspirer et de refouler plusieurs fois de suite la colonne mercurielle, pour bien mouiller le tube capillaire par l'eau acidulée. C'est faute d'avoir pris cette précaution bien simple que quelques physiciens n'ont pas su se servir de l'instrument si précieux de M. Lippmann.

Le circuit dans lequel se trouve l'élément n'étant jamais fermé, il n'y a aucune crainte de le polariser, soit dans un sens, soit dans un autre, ce qui arrive presque infailliblement dans toute méthode où l'on fait usage d'un galvanomètre.

Les mesures sont très rapides, parce que la colonne mercurielle arrive sans oscillation à sa position d'équilibre; une détermination ne demande pas une demi-minute.

La sensibilité de la méthode est indépendante de la résistance de l'élément; ce qui n'a pas lieu quand on emploie un galvanomètre. J'ai pu mesurer facilement la force électromotrice de piles présentant environ 10 millions d'ohms de résistance et qui ne donnaient aucun courant sensible à un galvanomètre.

La précision de la méthode est du reste très grande pour de faibles forces électromotrices ne dépassant pas $0^{volt},01$ à $0^{volt},02$: la précision a pour limite la sensibilité de l'électromètre, qui pour celui que j'emploie est $\frac{1}{10000}$ de Latimer-Clark; pour des forces électromotrices voisines du Latimer-Clark exigeant pour être compensées une notable longueur du fil du compensateur, la précision est seulement de $\frac{1}{1000}$. Les légers défauts d'homogénéité du fil et les légères oscillations dans l'intensité du courant empêchent d'aller plus loin, avec la disposition que j'ai adoptée; mais si l'on y tenait on pourrait obtenir encore mieux, ce qui m'a paru parfaitement inutile, aucun élément ne présentant une constance de cet ordre.

Le compensateur que nous venons de décrire est, comme on le voit, un appareil qui permet d'introduire dans un circuit une différence de potentiel variable à volonté par degrés continus et constamment connue par une simple lecture. C'est donc précisément ce qu'il nous fallait pour notre méthode, destinée à mesurer la différence de potentiel des couches électriques des métaux au contact.

L'extrémité K du fil correspondant au zéro communiquera avec l'un des plateaux, le curseur C avec l'autre. Quand ce curseur sera amené au zéro, la longueur du fil du compensateur comprise entre les conducteurs aboutissant aux plateaux étant nulle, ceux-ci présenteront la même différence de potentiel que s'ils étaient directement au contact; mais, en éloignant le curseur du zéro, on augmentera ou diminuera leur différence de potentiel d'une quantité connue et variable à volonté, ce qui permettra de l'annuler.

Une remarque doit pourtant être faite dès à présent : il est impossible de fixer le fil de communication du plateau au zéro du compensateur, exactement au point où se trouve le curseur amené au zéro; le fil est fixé en réalité à une borne très voisine de ce point. Il en résulte que le curseur étant amené au zéro, le compensateur introduit encore une légère différence de potentiel dans la chaîne reliant les plateaux. C'est une quantité constante qu'il faudra ajouter à tous les nombres et qui du reste, tout en étant très faible, presque négligeable, se détermine avec la plus grande précision, comme nous le verrons dans la troisième Partie. Nous désignerons cette constante par la lettre a. Si l'on change le sens du courant dans le compensateur, cette constante change de signe en conservant la même valeur absolue.

IV. — Électroscope.

Dès le début de mes recherches, j'ai adopté comme électroscope l'électromètre de M. Hankel ([1]). Ce choix était motivé par la faible capacité électrique de cet instrument, avantage précieux pour ce genre de recherches, et, quoique depuis j'aie essayé plusieurs autres électromètres qui se sont

---

([1]) Modification de l'électromètre de Bohnenberger [voir *Poggendorff's Annalen*, t. CIII, p. 209 (1858) ou Mascart, *Électr.*, t. I, p. 369].

montrés aussi sensibles, je m'en suis tenu définitivement à l'électromètre de M. Hankel, qui permet les mesures les plus rapides, les plus sûres, et qui, étant d'une construction très simple, est moins sujet à se déranger.

Cet instrument, sous la forme que j'ai adoptée, se compose d'une feuille d'or suspendue verticalement entre deux plateaux de laiton parallèles à la feuille. Ces plateaux, soutenus par des supports isolants, peuvent être rapprochés ou écartés de la feuille d'or à l'aide de vis. Ils sont respectivement en communication avec les deux pôles d'une pile de Volta [1] dont l'élément du milieu communique avec le sol [2]. Ces plateaux se trouvent portés ainsi à des potentiels égaux et de signes contraires.

Un microscope portant un micromètre oculaire et d'un pouvoir grossissant de 150 diamètres environ regarde la tranche de la feuille d'or et permet d'apercevoir ses moindres mouvements.

Les plateaux attractifs et la feuille d'or sont enfermés dans une boîte en bois revêtue intérieurement de feuilles d'étain communiquant avec le sol.

Le tube du microscope traverse une glissière, recouvrant

---

[1] Cette pile est composée de 200 éléments (forme dite *pile à couronne* bien isolés les uns des autres. Pour cela ils sont placés au nombre de 100 dans deux boîtes carrées en bois; ils reposent sur une couche de soufre et sont maintenus en place et isolés par une couche de paraffine de $0^m,02$ à $0^m,03$ d'épaisseur.

[2] Les phénomènes électriques qui se produisent dans ces expériences ne dépendent que des différences de potentiel; ils ne seraient en rien modifiés si les potentiels de toutes les parties de l'appareil variaient d'une même quantité; au contraire, il pourrait y avoir des perturbations dans les mesures, si ces potentiels changeaient de quantités inégales. C'est pourquoi il est indispensable de relier, par des conducteurs, les diverses parties des appareils employés à une *même* pièce métallique, dont le potentiel, quel qu'il soit, sera pris pour origine. Cette pièce métallique, dans mes expériences, est une conduite de gaz; c'est elle que nous appelons le *sol*. Son potentiel peut varier, même dans des proportions considérables; celui de chaque partie de l'appareil variant de la même quantité, il n'en résulte aucun trouble dans les mesures.

une ouverture de la paroi antérieure de la boîte et permettant, à l'aide d'une vis de rappel, de déplacer horizontalement celui-ci; vis-à-vis, une ouverture circulaire fermée par une glace donne du jour.

Cette boîte est close de toutes parts, sauf à sa partie supérieure, où un tube de verre, verni à la gomme laque, porte dans son axe une tige de laiton, bien isolée, soutenant la feuille d'or, et permettant sa communication avec l'un des plateaux du condensateur. Une cuvette contenant de l'acide sulfurique occupe le fond de la boîte; l'air de celle-ci se trouve desséché et dessèche à son tour les isoloirs.

Cet instrument m'a rendu les plus grands services. Il possède sur les autres électromètres l'avantage d'arriver brusquement et sans oscillation à la position d'équilibre, à cause de la grande résistance que l'air oppose aux mouvements de la feuille d'or : les observations sont par là rapides et précises.

Un calcul [1] qui, quoique grossièrement approché,

---

[1] Soient $+V$ et $-V$ les potentiels très élevés des deux plateaux attractifs, e leur demi-distance, ε l'écart de la feuille d'or en passant du potentiel zéro au potentiel $+v$, S la surface de la feuille d'or, k un coefficient proportionnel à l'épaisseur de la feuille et constant vis-à-vis des autres quantités, on a, lors de l'équilibre de la feuille d'or, en la supposant au milieu de l'intervalle des plateaux quand elle est au potentiel zéro :

$$\varepsilon = \frac{Vve}{2\pi e^2 k - V^2}.$$

ε devient infini pour

$$2\pi e^2 k - V^2 = 0;$$

mais l'équilibre stable exige

$$2\pi e^2 k - V^2 > 0.$$

La capacité γ de la feuille d'or (définie par $\gamma = \frac{q}{v}$, en représentant par q la charge prise pour une variation de potentiel égale à v) est donnée par la formule

$$\gamma = \frac{Ske}{2\pi e^2 k - V^2}.$$

Enfin désignons par C la capacité du condensateur dans la position

donne des renseignements utiles pour l'usage de cet instrument montre d'abord que, pour une même variation de potentiel de la feuille d'or, l'écart de celle-ci est d'autant plus grand :

1° Que le potentiel absolu des plateaux attractifs est plus grand;

2° Qu'ils sont plus rapprochés;

3° Que l'épaisseur de la feuille d'or est plus faible.

Ces trois conditions, du reste, sont évidentes *a priori*; aussi est-ce pour la suite du calcul que je les ai établies ainsi. On peut donc, de trois façons différentes, augmenter la sensibilité de l'instrument au delà de toute limite; mais, pour la sensibilité infinie, on arrive à l'équilibre instable de la feuille d'or.

Ce qu'il y a de plus intéressant à connaître pour nous est non pas la déviation pour un potentiel déterminé, mais la déviation qui se produit lors de l'écartement des plateaux. Ici la capacité de la feuille d'or entre en jeu : cette capacité étant définie comme rapport de la charge prise à la variation de potentiel.

Le calcul montre que cette capacité est une quantité sensiblement constante, d'autant plus petite :

1° Que la surface de la feuille d'or est plus petite;

---

rapprochée des plateaux, par c sa capacité dans la position écartée, par u la différence de potentiel des deux plateaux dans la position rapprochée (quantité à évaluer), on a

$$v = \frac{C - c}{c + \gamma} u,$$

la feuille d'or et le plateau correspondant, communiquant avec le sol quand les plateaux sont rapprochés, en étant isolés au moment de l'écart, et le plateau opposé gardant le même potentiel.

D'où, en substituant à V et γ leur valeur, on a pour l'écart

$$\varepsilon = \frac{V\left(\frac{C}{c} - 1\right)}{2\pi e^2 k + \frac{Ske}{c} - V^2} u.$$

Toutes ces formules ne sont qu'approchées.

2° Que le potentiel des plateaux attractifs est moins élevé;

3° Qu'ils sont plus écartés;

4° Que l'épaisseur de la feuille d'or est plus faible.

On voit que quelques-unes des conditions qui rendent petite la capacité de la feuille d'or sont opposées à celles qui rendent grande la sensibilité de l'électromètre à une variation de potentiel. Dès lors le calcul ou l'expérience est indispensable pour décider le sens dans lequel on doit faire varier ces quantités pour avoir le meilleur effet possible. Le calcul montre, et l'expérience a vérifié, que l'on gagnera toujours en sensibilité :

1° En augmentant le potentiel absolu des plateaux attractifs;

2° En diminuant leur distance;

3° En diminuant l'épaisseur de la feuille d'or, ainsi que sa surface;

4° En diminuant la distance des plateaux du condensateur dans la position rapprochée (cette dernière condition est évidente *a priori*).

Enfin, il est clair que l'on gagnera en sensibilité en augmentant le pouvoir grossissant du microscope; on est arrêté dans cette voie par l'inconvénient de viser de trop près la tranche de la feuille d'or.

Voici maintenant comment j'ai réalisé ces différentes conditions.

Il est avantageux d'augmenter le plus possible le potentiel absolu des plateaux attractifs de l'électromètre. Plus ce potentiel sera élevé, plus, pour une même sensibilité, on pourra écarter les plateaux attractifs de la feuille d'or et éviter ainsi qu'une déviation trop forte ne la précipite sur l'un des plateaux [1]. Un potentiel absolu de 100 éléments Volta en tension m'a paru convenable.

---

[1] Tout récemment, j'ai établi dans l'instrument une sorte de four-

La distance des plateaux attractifs était réglée dans chaque expérience de façon à avoir la sensibilité voulue. Effectivement ce réglage, à lui seul, permet d'avoir une sensibilité aussi grande qu'on le désire; on est arrêté pourtant par le peu de stabilité de la feuille d'or, quand on exagère par trop cette sensibilité.

Le poids de la feuille d'or employée devrait être aussi faible que possible, mais il y a un grand inconvénient à prendre une feuille trop légère : elle est trop sensible aux moindres agitations de l'air. L'or *fin* des batteurs d'or ne vaut rien pour cet usage; l'or *ordinaire* (cuivre battu) doit être employé. Une largeur de $0^m,007$ à $0^m,008$ est convenable.

Enfin une remarque très importante trouve sa place ici : si la capacité de l'électromètre est négligeable vis-à-vis de celle du condensateur dans la position écartée des plateaux, la déviation de la feuille d'or lors de l'écart ne dépend que de la sensibilité de l'électromètre *à la variation de potentiel* et du rapport des capacités du condensateur dans la position rapprochée et dans la position écartée. Or, ce dernier rapport ne dépend que des distances des plateaux et est indépendant de leur surface. On voit donc qu'au delà d'un certain diamètre on ne doit rien gagner à exagérer les dimensions des plateaux du condensateur.

L'électromètre de M. Hankel a une très faible capacité : aussi des plateaux de $0^m,15$ de diamètre n'ont pas donné plus de sensibilité que des plateaux de $0^m,09$ et même au-dessous. On peut même y perdre en augmentant les dimensions des disques, parce que leur réglage dans la position rapprochée devient plus difficile.

Dans un très petit nombre d'expériences rapportées,

---

chette en fils de platine communiquant avec le sol; l'extrémité inférieure de la feuille d'or est comprise dans la fourchette qui la décharge avant qu'elle atteigne le plateau attractif.

l'électromètre Thomson, si heureusement simplifié par M. Mascart, a été substitué à l'électromètre de M. Hankel. J'ai renoncé à l'emploi de cet élégant instrument à cause de la longue durée des oscillations de l'aiguille, qui ne peuvent être suffisamment amorties quand on veut avoir une sensibilité convenable. L'aiguille trop mobile ne restait jamais parfaitement au repos [1].

V. — Condensateur.

Les métaux étudiés ont été employés, pour la plupart, sous forme de disques rendus bien plans au tour. Leur dimension a varié de $0^m,15$ à $0^m,09$ de diamètre. J'ai employé aussi des plaques de forme quelconque, planées au marteau et à la lime, en les plaçant devant un plateau circulaire de plus grande dimension.

Les appareils dans lesquels ils ont été disposés pour maintenir leur distance convenable, permettre leur écartement, interrompre ou rétablir les communications nécessaires, etc., ont varié de forme suivant les circonstances. On conçoit que l'appareil fort simple qui permet d'opérer à l'air du laboratoire doit être remplacé par un autre plus compliqué pour opérer dans des gaz différents et sous des pressions variables.

Je vais d'abord indiquer ce qui est commun à tous ces dispositifs (*voir* la *fig.* 5 et la légende explicative).

Un seul des deux plateaux est mobile, l'autre est fixe; c'est ce dernier qui communique d'une façon permanente avec l'électroscope : il y aurait inconvénient à ce que ce fût le plateau mobile, à moins qu'il ne fût entouré complètement d'écrans électriques exactement au même potentiel que l'autre plateau, sans cela on comprend que, le mou-

---

(1) L'électromètre de M. Mascart doit être préféré à tout autre pour montrer au public d'un Cours le phénomène fondamental de l'électricité de contact des métaux.

vement pouvant le rapprocher de masses à des potentiels différents, il en résulterait des phénomènes d'influence qui troubleraient la mesure.

Généralement, le plateau fixe communique avec le curseur du compensateur, le plateau mobile avec l'extrémité du fil correspondant au zéro. Comme le curseur est relié au sol [1], le plateau fixe et la feuille d'or conservent toujours le même potentiel quand on fait courir le curseur, et la feuille d'or reste immobile.

Il faut interrompre la communication du plateau fixe avec le compensateur, avant de produire l'écartement des plateaux : un mécanisme généralement fort simple rompt cette communication une petite fraction de seconde avant l'écartement. De cette façon, on évite la déperdition de la charge et l'on gagne non seulement en sensibilité, mais même en exactitude. Le mouvement que fait l'opérateur pour écarter les plateaux produit automatiquement la rupture, et, quand on laisse ceux-ci se rapprocher de nouveau, la communication se rétablit d'elle-même, et tout est prêt pour une nouvelle observation.

Les deux plateaux doivent être portés par des supports isolants. Le plateau mobile, qui communique d'une façon permanente avec le compensateur, n'exige que les précautions nécessaires pour isoler un conducteur traversé par un courant : une mince lame d'ébonite, une feuille de mica, sont bien suffisantes pour l'isoler.

L'autre plateau est séparé, pendant un temps très court il est vrai, du compensateur; dès lors, un isolement beaucoup plus parfait est nécessaire [2]. J'ai employé pour ce

---

[1] *Voir* la Note 2 de la page 35, au sujet de la variation de potentiel du sol (conduites de gaz).

[2] Il peut paraître étonnant qu'il soit nécessaire de très bien isoler le plateau fixe, qui ne reste qu'une fraction de seconde séparé du compensateur; d'autant plus qu'au moment de la mesure sa charge est très faible ou nulle.

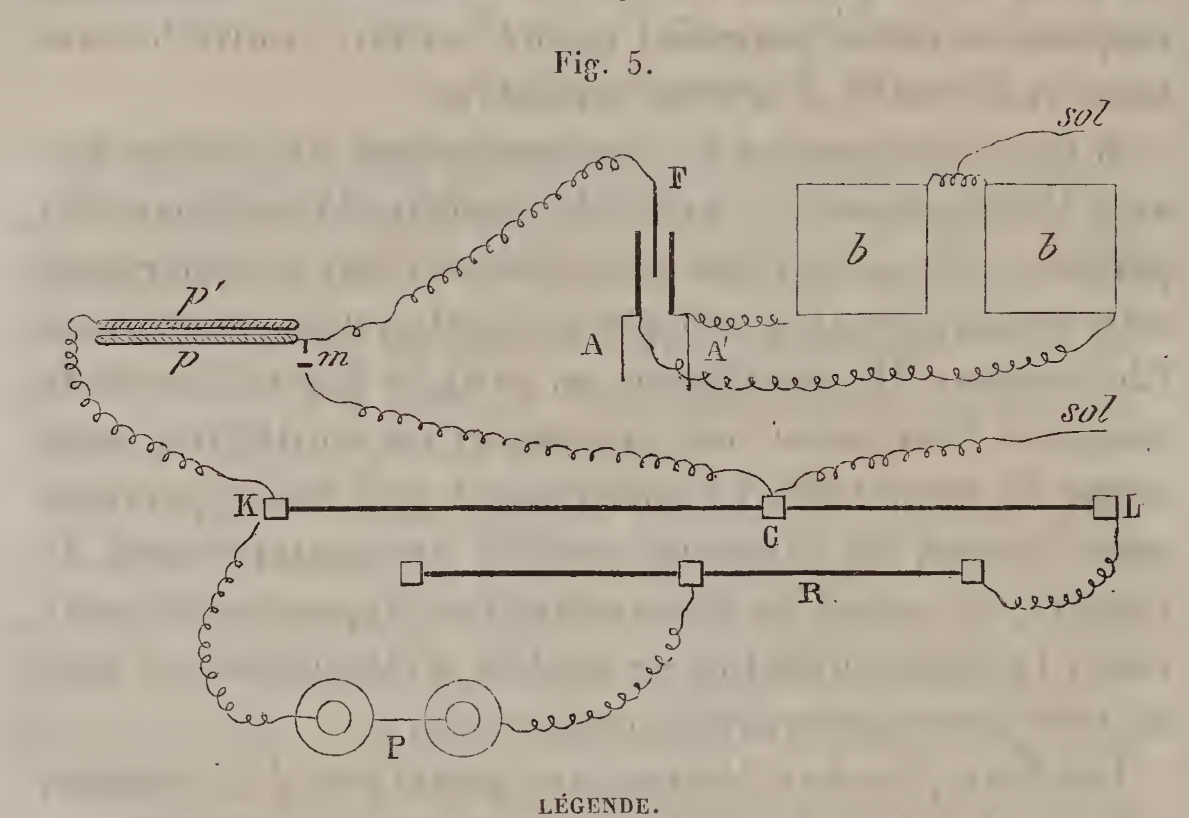
Pourtant, si le plateau est insuffisamment isolé dès que la communica-

plateau un isolateur Thomson ou une disposition analogue.

Il est clair que les mêmes précautions doivent être prises pour l'isolement de la feuille d'or et du fil qui la relie au plateau fixe.

Je vais donner maintenant la description des condensateurs que j'ai le plus employée.

Fig. 5.



LÉGENDE.

KL, compensateur.
C, curseur.
R, rhéostat.
P, piles Daniell fournissant le courant du compensateur.
p, p', plateaux du condensateur (p fixe, p' mobile).
i, interrupteur.
F, feuille d'or.
A et A', plateaux attractifs de l'électroscope.
b, b, batteries de 100 volts chacune pour charger les plateaux A, A'.

---

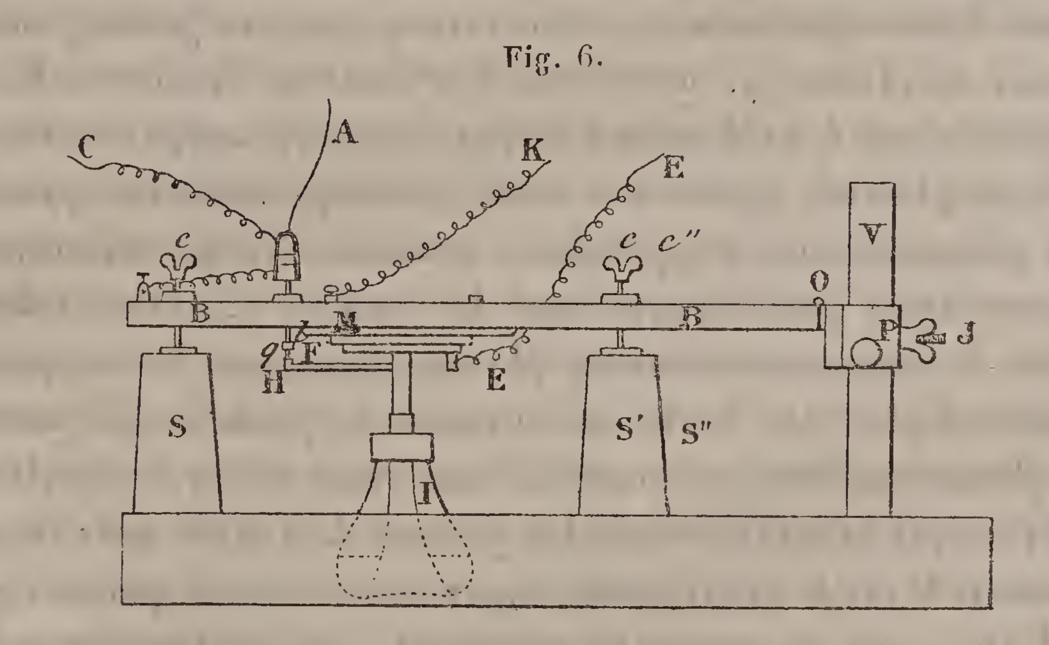
tion avec le compensateur est rompue, *même sans écarter les plateaux*, on voit la feuille d'or de l'électroscope se mettre en mouvement, indiquant que le plateau change de potentiel. La raison en est simple. Les médiocres conducteurs (verre humide, bois, brique, etc.) ne suivent pas la loi des tensions et forment entre la conduite de gaz, prise comme origine de potentiels, et le plateau une pile à résistance énorme, incapable de produire une dérivation appréciable, tant que le plateau communique métalliquement avec le curseur, et dès lors avec la conduite de gaz, mais capable de modifier plus ou moins vite le potentiel du plateau dès que la communication est rompue.

1° *Condensateur dont la lame isolante est l'air ambiant.* (Appareil n° 1).

Cet appareil, extrêmement simple, est celui dont je me suis le plus servi (*voir* la *fig.* 6). Sur un isolateur Thomson I (de la forme adoptée par M. Mascart) est vissée une plate-forme *p* horizontale, de $0^m,08$ de diamètre, à laquelle, dans quelques expériences, est substituée une petite plate-forme de $0^m,015$ de diamètre seulement. Cette plate-forme, en laiton bien net (et non vernie), reçoit à sa partie inférieure un fil E, qui la fait communiquer avec l'électroscope et porte le plateau fixe F, qui est simplement posé sur elle et qui doit la recouvrir complètement (d'où la nécessité de deux plate-formes de diamètres différents).

Le plateau mobile M (*fig.* 6) est fixé par trois vis (dont

Fig. 6.



les extrémités sont noyées dans le métal du plateau) à une planche B en bois. Celle-ci, pour permettre l'écartement des plateaux, peut être soulevée, étant mobile autour d'une charnière O horizontale, fixée à une de ses extrémités. Cette charnière O peut, pour le réglage, tourner autour d'un axe horizontal J et aussi être placée à une hauteur convenable le long d'un montant vertical V; des vis de pres-

sion P et J produisent l'arrêt quand le réglage est terminé. Trois vis calantes c, c', c'' traversent la planche, et, quand celle-ci est abaissée, leurs extrémités reposent sur trois supports massifs s, s', s'' fixés au socle de l'appareil. Ces vis servent à régler la distance des deux plateaux de façon que, quand la planche est abaissée, leur surface soit partout très voisine, sans pourtant se toucher nulle part.

Une feuille de mica isole suffisamment le plateau supérieur de la planche en bois; les vis qui le supportent passent dans des cylindres d'ébonite pour être elles-mêmes isolées du bois. L'une de ces vis, v, a sa tête terminée par une borne qui reçoit le fil aboutissant au compensateur K.

La communication du plateau fixe avec le compensateur doit être interrompue au moment de l'écartement. Pour cela, à la plate-forme qui supporte ce plateau est fixée une barre horizontale H, en laiton, qui se redresse verticalement à son extrémité et est terminée par une petite plate-forme en platine q, de $0^m,003$ à $0^m,004$ de diamètre. Une tige de laiton l, prolongée à sa partie inférieure par un contact en platine, repose sur cette petite plate-forme quand les plateaux sont rapprochés; comme elle communique d'une façon permanente avec le curseur C, elle établit alors la communication du plateau fixe avec le compensateur. Cette tige de laiton traverse la planche qui porte le plateau mobile, en passant dans une ouverture cylindrique qui la guide, mais lui permet de glisser sans frottement. C'est à l'extrémité supérieure de cette petite tige de laiton qu'est attaché le cordon A, qui doit soulever la planche supportant le plateau supérieur. Vient-on à tirer celui-ci, la tige de laiton se soulève, seule d'abord, et la communication du plateau inférieur avec le compensateur est rompue; mais aussitôt un arrêt fixé à cette tige rencontre la partie inférieure de la planche et l'entraîne dans son mouvement. Entre la rupture et l'écart des plateaux, il ne s'écoule donc que le temps nécessaire pour que la tige

franchisse un espace de $0^m,001$ à $0^m,002$. Quand on laisse s'abaisser le plateau supérieur, dès qu'il est revenu en place, il n'y a qu'à relâcher le cordon pour que la tige, par son poids, retombe sur la petite plate-forme et rétablisse la communication.

Ajoutons que la planche qui déborde le plateau supérieur qu'elle supporte est garnie, sur la partie libre de sa face inférieure, d'une feuille de clinquant communiquant toujours avec le sol et, dès lors, a un potentiel voisin de celui du plateau supérieur, qu'elle prolonge en quelque sorte, pour faire écran électrique. Du reste, dans toutes les expériences définitives, le plateau inférieur était d'un diamètre notablement plus petit que le plateau supérieur, et l'on a toujours eu soin de ne jamais écarter celui-ci de plus de $0^m,01$ à $0^m,02$; avec ces précautions, la surface du plateau fixe a toujours en vue presque uniquement la surface du plateau mobile : on se rapproche beaucoup ainsi des conditions théoriques.

Enfin, dans quelques expériences, faites avec la plus petite des deux plates-formes, une lame de laiton isolée s'étendait horizontalement au-dessous du plateau fixe F, mais au-dessus de la barre horizontale H de communication de l'interrupteur, qu'elle masquait au plateau supérieur. Cette lame pouvait être portée à des potentiels variables à volonté par une dérivation prise sur un courant auxiliaire. Elle m'a servi à voir quelle influence pouvaient exercer sur l'exactitude des mesures des écrans électriques à un potentiel non exactement le même que celui du plateau mobile, comme l'exigerait la théorie.

Cet appareil, très simple, est aussi le plus commode de tous ceux que j'ai employés. Il permet de faire subir des nettoyages ou tout autre manipulation aux plateaux avec la plus grande facilité.

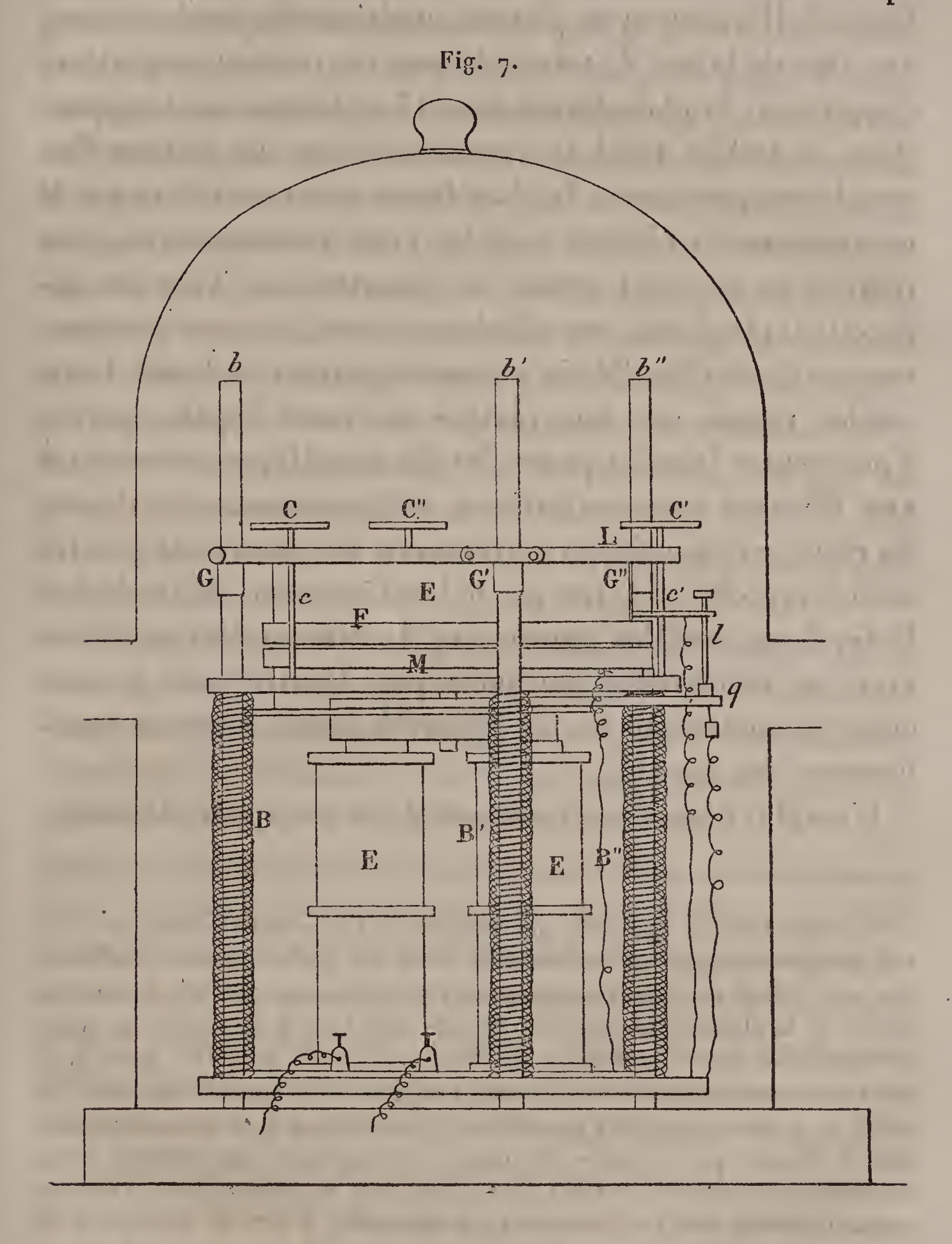
2° *Condensateur et appareil permettant d'opérer dans des gaz confinés sous pression variable.* (Appareil n° 2.)

L'appareil précédent est trop volumineux pour être placé sous une cloche, et le procédé employé pour séparer les plateaux ne serait plus possible s'ils étaient emprisonnés de toutes parts. J'ai pensé à me servir d'un électro-aimant pour opérer la séparation des plateaux enfermés dans une enceinte, et voici la description de l'appareil que j'ai fait construire et que j'ai employé (voir *fig.* 7).

Le plateau fixe F, qui est ici le plateau supérieur, est supporté et isolé par un disque d'ébonite E, de $0^{m},03$ d'épaisseur, soutenu lui-même par un plateau de laiton L, sans communication métallique avec le précédent. Ce dernier porte trois glissières G, G', G'', qui, à l'aide de vis de pression, permettent de fixer tout le système, à trois colonnes verticales en laiton b, b', b'' reposant sur le socle de l'appareil. Le plateau mobile M, placé au-dessous du précédent, est porté par un système tout semblable, sauf que la lame d'ébonite qui le sépare du plateau de laiton inférieur a une épaisseur bien moindre ($0^{m},005$), puisqu'il n'a besoin que d'un isolement très ordinaire. En outre, les glissières ne peuvent pas être fixées le long du montant et permettent au système inférieur de se mouvoir verticalement. Pour l'empêcher de tomber, trois ressorts à boudin B, B', B'' entourent la partie inférieure des trois colonnes, et, par leur élasticité, non seulement surmontent le poids du système, mais encore appliquent avec une certaine force le plateau de laiton inférieur contre les extrémités de trois vis calantes C, C', C'', dont les écrous sont portés par le plateau de laiton supérieur L. Ces vis servent au réglage, comme celles de l'appareil précédent, et maintiennent à une petite distance les surfaces en regard des deux plateaux.

Un électro-aimant EE vertical, du système Page, placé au-dessous du plateau inférieur, sert à produire son abaissement; un courant de 6 éléments Bunsen et un interrupteur placé sous la main de l'observateur permettent de faire fonctionner cet électro-aimant.

Fig. 7.



Pour établir et interrompre, au moment voulu, la communication du plateau fixe avec le compensateur, le sys-

tème mobile porte une petite plate-forme en platine q, isolée des plateaux et communiquant avec le curseur du compensateur; vis-à-vis, fixée au système immobile et reliée métalliquement au plateau supérieur du condensateur, une tige de laiton l, terminée par un contact en platine, s'appuie sur la plate-forme quand les plateaux sont rapprochés, et établit ainsi la communication du plateau fixe avec le compensateur; la plate-forme étant entraînée par le mouvement du plateau mobile, cette communication est rompue au moment même de l'écartement. Tout cet appareil est placé sous une cloche en verre, revêtue *intérieurement* de feuilles d'étain communiquant avec le sol. Cette cloche repose sur une platine en verre dépoli, percée d'ouvertures laissant passer les fils métalliques nécessaires aux diverses communications, soigneusement mastiqués, du reste, aux parois des ouvertures. Un bourrelet de cire molle empêche les fuites par le bord inférieur de la cloche. Enfin deux douilles permettent la communication, l'une avec un manomètre barométrique, l'autre avec la machine pneumatique ou les appareils générateurs et purificateurs des gaz [1].

L'emploi d'un électro-aimant dans ces appareils néces-

---

[1] C'est avec cet appareil, qui fonctionne très régulièrement, que j'ai fait presque toutes mes expériences dans les gaz à pression variable. Son seul défaut est d'être volumineux : les plateaux ont $0^{m},15$ de diamètre, et la cloche renferme 35^{lit}; le vide était long à faire et la pression ne descendait guère au-dessous de $0^{m},02$ à $0^{m},03$ de mercure. Aussi ai-je fait construire depuis, dans le même but, un autre appareil qui est, en petit, la reproduction de l'appareil n° 1, mais dans la construction duquel il n'entre que du verre, du mica et des métaux; les plateaux n'ont que $0^{m},09$ de diamètre. Il tient tout entier dans une boîte plate en bronze gardant bien le vide (la pression peut descendre à 1^{mm} de mercure); sa capacité est de 1^{lit} environ. L'électro-aimant qui doit produire l'écartement des plateaux est placé sur le couvercle extérieurement à la boîte.

Je n'ai encore eu le loisir que de faire un très petit nombre d'expériences avec cet appareil, qui fonctionne régulièrement : c'est pourquoi je me borne à cette description succincte.

site quelques précautions. Je m'étais beaucoup défié des effets perturbateurs que l'induction due à la naissance d'un champ magnétique au moment de la mesure pouvait produire. Je pris les précautions que je crus utiles pour atténuer ou éviter cet inconvénient, et, pour juger si elles étaient convenables, j'eus soin de placer un commutateur sur le trajet du circuit de l'électro-aimant : en renversant le sens du courant, l'erreur due à l'induction devait changer de signe si elle existait réellement. Dès les premières mesures je m'aperçus, en effet, que j'obtenais des nombres un peu différents suivant la position du commutateur. Mais, en étudiant de plus près cet effet perturbateur, je reconnus qu'il ne tenait en rien aux phénomènes d'induction électromagnétique, car il dépendait, non pas du sens du courant dans l'électro-aimant, mais bien du pôle de la pile avec lequel il restait en communication quand le circuit était ouvert.

J'avais affaire ici à un phénomène d'influence, dû à la décharge de l'électro-aimant au moment de la fermeture du courant. Les écrans électriques les plus complets furent impuissants à remédier à cet effet, probablement pour la raison donnée à la fin du théorème I (IIe Partie). Je le corrigeai complètement de la façon suivante. Le milieu de l'électro-aimant (fil réunissant les deux bobines) fut mis en communication avec une conduite de gaz; le milieu de la pile de 6él Bunsen fut également mis en communication avec la même conduite de gaz; enfin un interrupteur double faisait communiquer en même temps chacune des bobines avec les pôles de la pile pour fermer le circuit. De cette façon le potentiel de l'électro-aimant variait peu au moment de la fermeture du courant, et d'une façon symétrique et inverse dans chaque bobine. Le renversement des pôles ne changea plus d'une façon appréciable les mesures.

J'ai mis quelque temps à me rendre compte des effets

perturbateurs dus à la fermeture du courant; car, outre celui que nous venons de voir, il en existait d'autres des plus simples à corriger, mais se compliquant mutuellement. J'ai pourtant fait des observations pendant ce temps, mais j'avais soin de les répéter plusieurs fois, en renversant chaque fois la communication de l'électro-aimant avec les pôles de la pile, pour que les mesures fussent affectées d'erreurs de signes contraires. La moyenne des nombres, peu différents du reste, obtenus dans les deux cas était à peu près exempte d'erreur. On peut donc avoir autant de confiance dans les résultats de ces expériences que dans celles où l'effet perturbateur était complètement annulé.

V. — Marche générale d'une expérience.

Les deux plateaux du condensateur sont d'abord nettoyés avec soin, à moins qu'on ne veuille reconnaître l'influence que certains agents ont exercée sur la surface depuis une précédente expérience. Ce nettoyage, fait au papier émeri très fin, ou au tripoli, ou simplement à l'alcool, est, dans l'immense majorité des cas, terminé par un lavage à l'alcool absolu, jusqu'à ce que les linges servant à frotter la surface restent parfaitement nets. Ces linges doivent être l'objet de soins particuliers : en revenant du blanchissage, ils sont trempés dans de l'eau plusieurs fois renouvelée et enfin dans de l'eau distillée, pour enlever toutes les impuretés (savon, chlorure de chaux, etc.), laissées par le blanchiment; on les fait sécher ensuite en ayant soin de ne les saisir que par les angles, pour éviter de graisser avec les doigts la partie centrale, qui servira au nettoyage. Ces précautions minutieuses sont indispensables pour ne pas souiller la surface des métaux, et fausser par là la mesure d'un phénomène qui est essentiellement superficiel.

Les plateaux, nettoyés, sont mis en place dans l'appareil. A l'aide des trois vis calantes, on rend leur distance dans la position rapprochée aussi petite que possible, sans les faire toucher.

On règle ensuite le compensateur de manière que 1000 divisions compensent exactement l'élément Latimer-Clark, pris comme étalon. Ce réglage se fait à l'aide de l'électromètre capillaire, comme nous l'avons dit plus haut; il exige à peine une minute.

Tout étant ainsi disposé, on amène le curseur au zéro, on écarte les plateaux et l'on observe la déviation de la feuille d'or; on met le curseur à l'extrémité opposée du compensateur, on répète l'opération, et, si la feuille d'or dévie en sens opposé, on est assuré de trouver une position intermédiaire du curseur donnant une déviation nulle. Dans le cas où cette seconde déviation est dans le même sens que la première, mais beaucoup plus forte, le courant ne passe pas dans le sens convenable pour que la compensation puisse se produire; il suffit de renverser son sens à l'aide d'un commutateur [1].

Le courant de compensation passant dans le sens convenable, on arrive rapidement à trouver deux positions du curseur qui donnent de petites déviations de sens inverse lors de l'écartement des plateaux. Une position intermédiaire laisse la feuille d'or immobile. Une fois qu'on l'a trouvée, on écarte un peu le curseur successivement à droite et à gauche de cette position, jusqu'à obtenir deux déviations, petites mais bien certaines, en sens contraires. On juge par l'écart de ces deux positions du curseur quel

---

[1] Il peut aussi arriver que cette seconde déviation de la feuille d'or soit dans le même sens que la première et de même grandeur qu'elle. Dans ce cas, les deux plateaux du condensateur se touchent et, quelle que soit la position du curseur, se chargent en vertu de leur différence de potentiel de contact. Un contact très léger suffit pour cela; en tournant à peine une des vis de réglage on le fait cesser.

est le degré de précision de la mesure. S'il ne parait pas suffisant, on augmente la sensibilité de l'électroscope en rapprochant les plateaux attractifs, ou bien on rapproche encore un peu les plateaux du condensateur, jusqu'à ce qu'on ait le degré de précision voulue. On n'a plus qu'à inscrire la moyenne de ces deux positions du curseur donnant de petites mais bien nettes déviations en sens contraire, à ajouter au nombre la constante très petite a, dont nous avons vu l'origine, pour avoir en millièmes de Latimer-Clark la différence de potentiel des couches électriques qui recouvrent au contact les deux métaux étudiés. Pour l'avoir en volts, il suffit de multiplier le nombre précédent par 1,457, ou pour l'avoir en unités absolues (centimètre, gramme, seconde) par $1,457 \times 10^8$.

En général, un déplacement de 4 divisions du compensateur peut amener un changement dans le sens de la déviation de la feuille d'or; en prenant la position moyenne on est certain de ne pas commettre une erreur de plus de 2 divisions, ce qui correspond à $\frac{2}{1000} = \frac{1}{500}$ de Latimer-Clark; mais avec un bon réglage des deux plateaux du condensateur on peut atteindre une précision de $\frac{1}{2600}$ dans certains cas.

La série de tâtonnements réguliers que nécessite une détermination présente l'analogie la plus frappante avec celle d'une pesée de précision; mais elle est beaucoup plus rapide, car il est plus facile de faire varier la positio du curseur que d'ôter ou de mettre des poids dans un plateau de balance, et en outre, tandis que le fléau n'oscille que lentement, la feuille d'or dévie brusquement et arrive sans hésitation à sa position d'équilibre. Deux ou trois minutes au plus suffisent pour faire une détermination. Les observations répétées que nécessite chaque mesure, loin d'être un inconvénient, sont au contraire une garantie pour l'exactitude des nombres et dispensent de faire plusieurs mesures pour prendre une moyenne et se

mettre à l'abri de causes d'erreur accidentelles, chaque détermination étant en quelque sorte une moyenne elle-même.

TROISIÈME PARTIE.

MESURES.

Nous ferons précéder l'exposé des mesures relatives à la différence de potentiel apparente des métaux au contact par celui de quelques déterminations indispensables pour le bon fonctionnement de la méthode de mesure (chap. I).

Les expériences seront ensuite exposées dans l'ordre suivant :

1° Détermination de la différence de potentiel des couches électriques recouvrant dans l'air deux métaux réunis métalliquement. Influence de l'état de la surface (chap. II).

Ces déterminations sont de beaucoup les plus nombreuses.

2° Influence de la température (chap. III).

3° Influence de la nature et de la pression du gaz entourant les métaux (chap. IV).

4° Comparaison de la différence de potentiel apparente de deux métaux au contact et de la force électromotrice d'une pile à un liquide, formée avec ces métaux mêmes (chap. V).

CHAPITRE I.

EXPÉRIENCES NÉCESSAIRES POUR LE BON FONCTIONNEMENT DE LA MÉTHODE.

I. — Choix d'un étalon de force électromotrice.

Les méthodes pour la mesure des forces électromotrices des piles ou de la différence de potentiel des métaux

au contact ayant atteint une très grande précision, il est de la plus haute importance de rapporter les mesures à un étalon de force électromotrice sur la constance duquel on puisse compter.

L'élément Daniell passe, et avec raison du reste, pour un des plus constants ; c'est un de ceux qui se polarisent le moins par le passage d'un courant et qui regagnent le plus rapidement leur force électromotrice normale dès que le circuit est ouvert.

J'ai donc essayé d'abord de m'en servir comme étalon. Un Daniell fut pour cela construit avec soin ; le zinc fut amalgamé, le cuivre cuivré par galvanoplastie ; le sulfate de zinc et le sulfate de cuivre étaient purs. Pour éviter autant que possible le mélange des deux sulfates, et le dépôt de cuivre qui se forme habituellement sur le zinc, les deux dissolutions communiquaient par l'espace très étroit laissé entre un bouchon à l'émeri et le goulot, et, pour rendre la communication plus difficile encore, le bouchon et le goulot étaient paraffinés à froid. La résistance de cet élément était énorme il est vrai (7 à 8 millions d'ohms), il ne donnait aucun courant dans un galvanomètre ; mais il n'en résultait aucun inconvénient pour l'usage en circuit ouvert que j'en voulais faire, sa force électromotrice seule étant en jeu.

Un mois après sa fabrication, les métaux n'ayant pas changé d'aspect, sa force électromotrice fut mesurée par comparaison avec celle d'un élément Latimer-Clark (n° 165) qui appartient au Collège de France. La comparaison, faite en compensant chaque élément successivement à l'aide du compensateur, suivant la méthode que j'ai indiquée (page 28) et que j'ai toujours employée, a donné les résultats suivants :

7 *mars* 1879 [1].

	Latimer-Clark (n° 165).	Daniell (n° 1).
(1)	1000,0	
		789,3
	1000,2	
		789,4
	1000,0	
		789,1
	1000,1	
Moyenne.....	1000,1	789,3

Ce qui donne pour rapport de la force électromotrice de ce Daniell au Latimer-Clark 0,7892, et, en adoptant la valeur $1^{volt},457$ donnée par l'Association britannique pour le Latimer-Clark, cet élément Daniell avait une force électromotrice égale à

$$1,457 \times 0,7892 = 1^{v},150 \text{ (Daniell n° 1)}.$$

Depuis deux jours j'avais construit sur le modèle du précédent un élément Daniell tout semblable (sauf que la dissolution de sulfate de cuivre était moins concentrée) : je le désignerai sous le nom de Daniell n° 2.

La détermination de sa force électromotrice, faite avec l'élément Latimer-Clark, donne les résultats suivants :

7 *mars* 1879.

	Latimer-Clark (n° 165).	Daniell (n° 2).
(2)	1000,0	
		763,0
	1000,0	
		764,0
	1000,0	
		763,5
	1000,0	
Moyenne.....	1000,0	763,5

(1) Les expériences sont croisées.

Ainsi la force électromotrice de cet élément est seulement égale à 0,7635 de celle de l'élément Latimer-Clark, ou, en volts, $1^{volt},112$. Les deux éléments Daniell, quoique construits de même, présentent une différence de $1,150 - 1,112 = 0^{volt},038$; le rapport de leur force électromotrice est

$$\frac{0,7892}{0,7635} = 1,0337$$

Deux mois après, le 13 mai 1879, je comparai entre eux ces deux Daniells.

	Daniell (n° 1).	Daniell (n° 2).
(3)	1000,0	
		979,0
	999,0	
		979,0
	999,5	
Moyenne.	999,5	979,0

Le rapport des forces électromotrices est

$$\frac{999,5}{979,0} = 1,0210.$$

Ainsi, en deux mois, le rapport de ces deux forces électromotrices avait varié de 1,0337 à 1,0210, c'est-à-dire d'un peu plus de $\frac{1}{100}$. Donc, l'un au moins des deux éléments, et plus probablement tous les deux, avaient varié d'une quantité très appréciable.

Je constatai, en immergeant la pile dans de l'eau chaude, que la variation de température était sans influence bien appréciable sur la force électromotrice; mais il n'en est pas de même de la lumière. Un rayon de soleil tombant sur ces éléments produisait une variation notable ($\frac{1}{40}$ environ de la valeur totale); ce sont les rayons les plus

réfrangibles qui sont actifs, les rayons rouges sont sans influence [1].

Depuis j'ai eu occasion de mesurer un assez grand nombre d'éléments Daniell, en les comparant toujours au Latimer Clark (que nous allons voir être constant), et j'ai trouvé leur force électromotrice comprise entre $1^{\text{volt}},105$ et $1^{\text{volt}},150$; mais ajoutons que, quand un Daniell ordinaire (à zinc amalgamé bien entendu) est monté avec du sulfate de zinc et du sulfate de cuivre assez purs, si, après avoir fermé le circuit pendant quelque temps pour que le cuivre se recouvre de cuivre électrolytique, on fait la mesure quelques minutes après avoir ouvert le circuit, la force électromotrice ne varie guère qu'entre $1^{\text{volt}},110$ et $1^{\text{volt}},130$, et en prenant pour valeur $1^{\text{volt}},12$, on ne risque guère de commettre une erreur supérieure à $\frac{1}{100}$.

En résumé, l'élément Daniell, qui peut varier de $\frac{1}{100}$ au moins, n'offre pas une constance suffisante comme étalon pour des expériences dont la précision atteint $\frac{1}{1000}$ de sa force électromotrice.

J'ai pensé alors à employer comme étalon l'élément Latimer-Clark, que l'Association britannique donne comme constant et ayant la valeur $1^{\text{volt}},457$.

Le laboratoire de la Sorbonne s'étant procuré un de ces éléments (n° 191), je le comparai à celui du Collège de France (n° 165) au moment où le premier venait de voyager.

Pour cela je mis les deux éléments en opposition et je compensai leur différence, qui fut trouvée égale à

$$0,0067 \tag{4}$$

de la valeur de l'un d'eux, ce qui fait que, si l'élément n° 165 valait $1^{\text{volt}},457$, l'élément neuf n° 191 valait $1^{\text{volt}},467$ (28 juin 1879).

---

[1] Pour plus de détails sur ce sujet, *voir* la Note que j'ai présentée à l'Académie des Sciences le 28 juillet 1879.

Je fermai un instant le circuit de ce dernier élément, ce qui fit tomber notablement sa force électromotrice, mais au bout d'un quart d'heure environ il dépassait de nouveau l'élément n° 165 de $0^{L},005$ et le lendemain de $0^{L},006$.

Je constatai enfin que l'élément était absolument insensible à l'action d'une élévation de température même considérable (de 60° environ). Étant renfermé dans une boîte opaque, il n'y avait pas à s'occuper de l'action de la lumière.

Cette première comparaison n'était pas très favorable à la constance de l'élément Latimer-Clark.

Le 8 novembre 1879, M. Niaudet-Breguet eut l'obligeance de me confier un troisième élément Latimer-Clark n° 190). Je le comparai aux deux précédents, et je comparai ces deux derniers entre eux. Ces trois éléments avaient à peu près la même force électromotrice. En les opposant l'un à l'autre je trouve : l'élément n° 191, valant 1000,0.

(5)	(él. 191) — (él. 190).......	+ 1,0
(6)	(él. 191) — (él. 165).......	+ 0,4
(7)	(él. 165) — (él. 190).......	+ 0,3

La plus grande différence observée est seulement de $\frac{1}{1000}$ de la valeur. On remarquera que les deux premières expériences donnent par différence

$$(\text{él. } 165) - (\text{él. } 190) = 0,6,$$

tandis que l'expérience directe donne 0,3. Ces $\frac{3}{10000}$ de différence sont au-dessus des erreurs d'observation et proviennent de légers changements dans la force électromotrice, dus à ce que dans l'intervalle on avait un peu remué les éléments pour y fixer les fils de communication.

Ainsi les éléments n° 165 et n° 191, qui différaient assez notablement entre eux cinq mois auparavant, sont devenus presque égaux.

Enfin je dus à l'obligeance de M. Joubert un quatrième élément, n° 184; je le comparai aux trois précédents.

7 *mars* 1880.

Au moment où les éléments n° 165 et n° 184 viennent d'être apportés : l'élément n° 191, valant 1000,0.

(8) (él. 184) — (él. 165)...... +1,4

Je laisse reposer les éléments jusqu'au surlendemain : élément n° 191, valant 1000,0.

(9) (él. 184) — (él. 165)....... +2,6

Je compare les éléments n°s 191 et 165.

(10) (él. 191) — (él. 165)....... +0,4

Je compare les n°s 184 et 191.

(11) (él. 184) — (él. 191)....... +2,2

Ce qui est parfaitement d'accord avec les deux premières expériences.

Je compare l'élément n° 190, *que je viens d'apporter*, avec l'élément n° 165 :

(12) (él. 165) — (él. 190)....... +3,2

Le lendemain, je compare ces deux mêmes éléments, qui ont été laissés au repos depuis la veille, et je trouve :

(13) (él. 165) — (él. 190)....... —0,1

Je compare le n° 184 et le n° 190 :

(14) (él. 184) — (él. 190)....... +2,4

Le lendemain les éléments ayant été laissés au repos, je trouve :

(15) (él. 184) — (él. 190)....... +2,3
(16) (él. 184) — (él. 165)....... +2,3

Le lendemain, les éléments ayant été laissés au repos,

(17) (él. 184) — (él. 165)....... + 2,2
(18) (él. 191) — (él. 190)....... + 0,2

Ainsi, il résulte de cette comparaison, poursuivie pendant plusieurs jours, que, les éléments ayant été laissés au repos pendant un jour au moins, les n°s 165, 190 et 191, qui étaient sensiblement égaux entre eux, quatre mois auparavant sont encore égaux, à très peu de chose près; ces éléments, qui sont d'âges différents, n'ont probablement pas varié de $\frac{1}{1000}$ de leur valeur pendant ces quatre mois. Seul l'élément n° 184 se montre un peu plus fort de 0,0022.

En comparant les expériences (8) et (9), (12) et (13), on voit que l'agitation causée par le transport a fait un peu varier la force électromotrice, mais qu'elle est revenue à sa valeur normale au bout d'un jour de repos, puisqu'à partir de ce moment elle ne varie plus.

De toutes ces expériences il résulte que l'élément Latimer-Clark présente une constance remarquable, puisque, sur quatre éléments pris au hasard, trois d'entre eux ont des forces électromotrices ne différant pas de $\frac{1}{1000}$, et qu'un seul présente avec les autres une différence de $\frac{2}{1000}$.

Les seules précautions à prendre dans son emploi sont :

1° D'éviter de fermer le circuit qui contient l'élément, car sa force électromotrice baisse beaucoup par polarisation et met assez longtemps (un jour au moins) à reprendre tout à fait sa valeur normale;

2° De laisser reposer l'élément un jour au moins après son transport avant de s'en servir.

La constance de cet élément tient à ce que, étant formé de zinc amalgamé (électrode négative) et de mercure (électrode positive) séparés par du sulfate de mercure [1], il

---

[1] C'est à peu près l'élément de M. Marié-Davy.

n'y a pas d'altération à craindre pour les deux métaux; en outre, ces éléments sont montés avec des précautions toutes particulières par l'Association britannique.

Si le Daniell est l'élément le plus constant en circuit fermé, le Latimer-Clark est le plus constant en circuit ouvert.

III. — Détermination de la constante de correction *a*.

Nous avons déjà dit qu'entre la position du curseur au zéro et la borne J, où est fixé le fil se rendant à l'un des plateaux (le fil se rendant à l'autre aboutissant au curseur), se trouve une portion du conducteur faisant suite au fil du compensateur et traversée par le courant. Il existe ainsi une petite différence de potentiel entre le curseur au zéro et la borne J [1], c'est-à-dire que, même le curseur étant au zéro, le compensateur introduit une différence de potentiel, très faible, il est vrai, mais dont on peut aisément tenir compte. C'est cette différence que nous avons appelée la *constante a*, parce qu'il est évident qu'il faudra l'ajouter à tous les nombres observés.

Sa détermination est des plus faciles d'ailleurs.

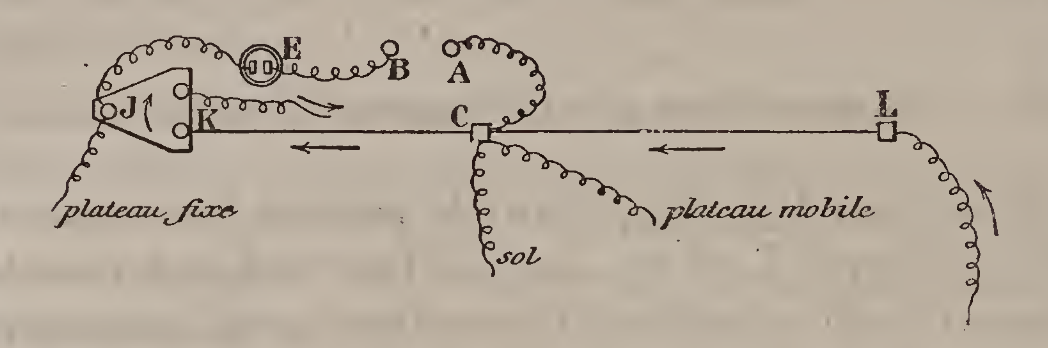
Après avoir réglé l'électromètre capillaire et le compensateur de façon que 1000 divisions de celui-ci compensent

---

[1] La borne J étant en laiton, et le curseur étant en fer, il est clair que je n'entends pas par l'expression « différence de potentiel entre la borne J et le curseur » la différence *réelle* dépendant de la nature des deux métaux, mais bien la différence qui existerait si la borne et le curseur étaient formés de métaux identiques (différence réelle moins la différence due au contact laiton-fer), par exemple celle qui existe réellement entre la borne de *laiton* J et la petite borne de *laiton* qui est fixée au curseur et où s'attache le fil; c'est cette différence seule, qui, en vertu de la loi des tensions de Volta, persiste dans la compensation. En règle générale, toutes les fois qu'il sera question de différence de potentiel entre deux parties d'un compensateur, il sera toujours entendu par là la différence entre deux masses d'un *même métal* fixées aux deux points considérés, à moins que le contraire ne soit formellement exprimé.

exactement l'élément Latimer-Clark, on fixe le fil, faisant communiquer cet élément au compensateur, à la borne J; on cherche la position du curseur qui ramène l'électromètre capillaire au zéro; soit n la division correspondante.

Fig. 7.



En désignant par K la différence de potentiel entre les deux mercures de l'électromètre (ou les deux bornes A et B) quand il est au zéro et par L la force électromotrice de l'élément Latimer-Clark, on a l'égalité

$$(1) \qquad K = L - a - n \times 0,001 \times L.$$

On renverse ensuite le sens du courant dans le compensateur (à l'aide d'un commutateur qui n'en change pas l'intensité); on retourne, pôle pour pôle, l'élément Latimer-Clark, et l'on cherche la nouvelle position n' du curseur qui ramène l'électromètre au zéro; on a alors

$$(2) \qquad K = -L + a + n' \times 0,001 \times L.$$

En retranchant (2) de (1) il vient :

$$(3) \qquad 0 = 2L - 2a - (n + n') \times 0,001 \times L$$

d'où

$$(4) \qquad a = L\left(1 - \frac{n + n'}{2} \times 0,001\right).$$

L'expérience a donné une première fois,

$$\left\{ \begin{array}{l} n = 1012, \\ n' = 981, \end{array} \right.$$

d'où

$$\frac{n+n'}{2} = 996,5$$

et

$$a_0 = 0,0035\,\mathrm{L}.$$

Ainsi la différence de potentiel a est égale à celle introduite par $3^{\text{div}},5$ ($3^{\text{mm}},5$) du fil du compensateur réglé ; comme on le voit, c'est un très faible terme correctif parfaitement connu.

Depuis, j'ai eu à remplacer plusieurs fois le fil du compensateur ou à retoucher à son point d'attache à la borne K. Chaque fois, la résistance de la partie KJ pouvant varier par rapport à la résistance du fil, j'ai déterminé à nouveau la constante a ; je distingue ces différentes constantes par les indices 1, 2 et 3. Voici leur valeur :

$a_1 = 0^{\mathrm{l}},0022$ (à employer du 13 juill. 1880 au 13 oct. 1880),
$a_2 = 0^{\mathrm{l}},0031$ (» du 13 oct. 1880 au 31 oct. 1880),
$a_3 = 0^{\mathrm{l}},0027$ (» depuis le 31 oct. 1880).

(La constante $a_0 = 0^{\mathrm{l}},0035$ doit être employée pour toutes les observations antérieures au 13 juillet 1880).

IV. — Influence du potentiel des écrans électriques sur l'exactitude des mesures.

Une disposition parfaite en théorie nécessiterait, comme nous l'avons vu, des écrans électriques entourant complètement le plateau relié à l'électroscope et exactement au même potentiel que le plateau qui lui fait face. Je me suis rarement astreint à des conditions aussi rigoureuses, et, de même que les autres physiciens, je n'ai employé le plus souvent que des écrans électriques qui ne sont pas exactement au potentiel du plateau mobile. Ces écrans communiquaient soit avec la conduite de gaz (origine des potentiels pour tous les appareils), soit avec le plateau mo-

bile; mais, étant rarement formés du même métal que lui, ils prenaient par là un potentiel un peu différent. Il m'a paru bon de me rendre compte de la grandeur de l'erreur qui pouvait en résulter, pour la corriger au besoin.

Pour cela, la petite plate-forme étant vissée sur le support isolant de l'appareil n° 1, j'ai disposé la plaque rectangulaire de laiton dont j'ai déjà parlé.

A l'aide d'un élément Daniell dont un des pôles communiquait avec cette plaque rectangulaire isolée et l'autre avec le plateau mobile, je pouvais faire varier le potentiel de la plaque de 2 daniells, en intervertissant les pôles, par là introduire entre la plaque et les pièces mobiles des différences de potentiel cinq à six fois plus considérables que celles qui peuvent se présenter habituellement, et augmenter dans les mêmes proportions les effets perturbateurs.

En disposant sur la petite plate-forme un plateau de $9^m,09$ de diamètre, comme ceux dont je me servais habituellement, les mesures faites avant et après le retournement des pôles donnèrent le même résultat [1]. Aucune erreur n'est donc à craindre avec des plateaux de dimension ordinaire.

CHAPITRE II.

DÉTERMINATION DE LA DIFFÉRENCE DE POTENTIEL DES COUCHES ÉLECTRIQUES RECOUVRANT DANS L'AIR DEUX MÉTAUX RÉUNIS MÉTALLIQUEMENT. — INFLUENCE DE L'ÉTAT DE LA SURFACE.

I. — Influence de l'état de la surface des métaux.

Nous avons vu (Introduction) que les méthodes électroscopiques, et la nôtre en particulier, donnent la valeur

---

[1] Avec des plateaux de beaucoup plus petite dimension les résultats furent un peu différents; aussi ai-je renoncé à l'emploi de très petits plateaux.

d'une quantité parfaitement définie : *la différence de potentiel des deux couches d'électricité libre situées à la surface de deux métaux en contact et en équilibre électrique.*

C'est ce que nous appellerons la *différence de potentiel apparente* des deux métaux.

En représentant, comme d'habitude, la différence de potentiel entre deux corps A et B en équilibre par le symbole $A|B$, cette différence de potentiel des deux couches d'électricité libre est représentée :

1° Soit par $M|M'$, si les couches électriques sont au potentiel même des deux métaux M et M'.

2° Soit par $I|M + M|M' + M'|I$, si, par suite d'une pénétration de l'électricité dans le corps isolant I qui entoure les métaux, il y a une différence $I|M$ ou $I|M'$, entre le potentiel de la couche électrique et celui du métal qu'elle recouvre.

Supposons maintenant qu'une mince couche d'un corps K recouvre le métal M'; la quantité mesurée aura pour expression :

Dans la première supposition,

$$M|M' + M'|K. \tag{1}$$

Dans la seconde supposition,

$$I|M + M|M' + M'|K + K|I. \tag{2}$$

En tout cas elle ne sera plus la même.

Si le corps K est un métal ou tout autre corps qui suit avec les métaux la loi des tensions de Volta, on a

$$M|M' + M'|K = M|K, \tag{3}$$

et les expériences (1) et (2) se réduisent à

$$M|K \quad \text{et} \quad I|M + M|K + K|I.$$

Le métal M′ ne doit plus jouer aucun rôle dans la valeur de la quantité mesurée.

D'après cela, nous devons nous attendre à ce que :

1° Des traces d'impuretés recouvrant la surface des métaux changent la quantité mesurée;

2° Cette quantité mesurée ne dépende que de la nature du métal qui forme la couche superficielle des faces en regard des plateaux employés.

Par exemple, du laiton doré doit se comporter comme de l'or massif; un métal superficiellement écroui doit se comporter comme si la masse entière était écrouie.

L'expérience justifie pleinement ces prévisions, comme le montrent les exemples suivants.

1° *Influence d'impuretés à la surface des métaux.*

Dès mes premières expériences je fus convaincu que, pour obtenir des résultats réguliers, il fallait nettoyer avec le plus grand soin les surfaces des métaux.

Pour montrer l'influence des traces d'impuretés, je citerai l'expérience suivante :

Un plateau de laiton doré de $0^m,15$ est placé dans l'appareil n° 1 et lavé à l'alcool absolu; vis-à-vis on place, sans nettoyage, un plateau de $0^m,09$, en laiton doré aussi. La différence de potentiel observée n'est pas nulle; on trouve

$$(26) \qquad -0^1,043 - a = -0^1,046,$$

l'élément étalon étant le Latimer-Clark et le signe — indiquant que le petit plateau est négatif par rapport à l'autre.

Ce petit plateau est pris par la tranche entre les doigts, qui *ne touchent pas* la surface intéressante; pourtant un peu de buée, due à la moiteur des doigts, se dépose sur cette surface et s'évapore dès que le plateau est remis en

place. La mesure donne le nombre inattendu

$$(27) \qquad + 0^{\mathrm{v}},300 + a = 0^{\mathrm{v}},303.$$

Ainsi, non seulement la valeur de la différence de potentiel a changé de signe, mais encore elle a pris une valeur considérable tout à fait anormale. La mesure, répétée plusieurs fois à quelque temps d'intervalle, donne toujours le même nombre. Je m'assure qu'aucune cause d'erreur n'est venue troubler l'exactitude de la méthode. Enfin je lave à l'alcool absolu le petit plateau (avec des linges parfaitement propres), et la mesure donne

$$(28) \qquad - 0^{\mathrm{v}},000 - a = - 0^{\mathrm{v}},003,$$

différence de potentiel insignifiante entre les deux plateaux dorés et rentrant tout à fait dans l'ordre de grandeur observé habituellement.

Ainsi, on ne saurait prendre de trop grandes précautions pour la propreté des surfaces métalliques; il ne suffit pas, comme l'ont fait presque tous les expérimentateurs, de les nettoyer au papier émeri ou au tripoli; il faut encore les laver à l'alcool, avec des linges absolument propres ([1]); ces linges noircissent pendant ce nettoyage, et on doit le poursuivre jusqu'à ce qu'ils restent tout à fait nets.

En outre, quand il a fallu, pour les fixer dans l'appareil, prendre les plateaux avec la main, ce qui n'est pas toujours nécessaire ([2]), il faut faire encore un lavage à l'alcool absolu; l'expérience précédente en démontre la nécessité. J'ai toujours employé ces précautions.

L'alcool présente l'avantage d'enlever les corps gras et de ne pas altérer la surface des plateaux, comme le fait l'eau,

---

([1]) Nous avons vu plus haut (IIe Partie, § V) quels sont les moyens employés pour avoir des linges bien propres.

([2]) Les plateaux sont généralement saisis avec une pince-support formée d'une large lame de cuivre convenablement repliée. On évite ainsi l'inconvénient de les toucher avec les doigts après le nettoyage.

qui donne des résultats très irréguliers quand elle est employée pour certains métaux oxydables.

En terminant toujours le nettoyage, quelle que soit la manière dont on l'a fait, par un lavage à l'alcool, on est sûr de ne laisser d'autre impureté à la surface des métaux que peut-être un peu de vapeur d'alcool, qui, comme tous les gaz ou vapeurs, paraît jouer le même rôle que l'air à très peu de chose près.

2° *Influence des modifications physiques ou chimiques de la surface des metaux.*

Dès le début de mes recherches, j'ai été vivement frappé des variations que présentaient les nombres toutes les fois que la surface des métaux se trouvait modifiée, même très légèrement, dans ses propriétés physiques ou chimiques (la distinction entre les deux étant parfois subtile). Ces variations contrastaient singulièrement avec la constance des nombres obtenus en répétant la mesure, sans toucher en rien à la surface des plateaux, et à des intervalles assez rapprochés pour qu'elle n'ait pas le temps de se modifier d'elle-même.

Tous les nombres inscrits dans ce travail pourraient en être une preuve, mais je vais dès maintenant en présenter quelques exemples.

Supposons que nous frottions au papier émeri deux plateaux, l'un de cuivre (ou de laiton), l'autre de zinc, et qu'on achève le nettoyage à l'alcool absolu, avec les précautions indiquées ci-dessus. La différence de potentiel observée sera d'abord très grande, puis elle diminuera constamment et de jour en jour sera moindre : c'est là un fait que j'ai toujours vu se produire. Ainsi, le 23 mai 1879, un plateau de laiton et un de zinc, traités comme nous venons de l'indiquer, sont disposés dans l'appareil ; la mesure donne pour leur

différence de potentiel

(29) $0^d,667$ (le zinc étant positif);

une demi-heure après on trouve sensiblement le même nombre :

(30) $0^d,668$.

Le lendemain 24 mai, les plateaux étant restés dans le même état, on trouve successivement, à deux heures d'intervalle,

(31) $0^d,635$,

(32) $0^d,625$,

(33) $0^d,616$.

Trois jours après, le 27 mai, les plateaux étant restés dans le même état, on trouve, à quelques heures d'intervalle,

(34) $0^d,554$,

(35) $0^d,542$.

En comparant les mesures (29) et (35), on voit que la variation est de $0^d,125$, soit environ $\frac{1}{5}$ de la valeur totale.

Est-ce à une altération chimique (oxydation, sulfuration, etc.) de la surface des métaux que sont dues ces variations? Ou bien est-ce à un changement de structure moléculaire des couches superficielles, qui, écrouies par le frottement de l'émeri, reviennent lentement à leur premier état? Nous allons montrer que ces deux causes, prises isolément, peuvent produire des phénomènes de cet ordre de grandeur.

Sir W. Thomson et d'autres physiciens ont déjà insisté sur les changements que l'oxydation des surfaces métalliques fait subir aux nombres. Voici une de mes expériences qui me paraît assez instructive à ce sujet.

Un plateau de cuivre de $0^m,09$ de diamètre, nettoyé au tripoli et à l'alcool absolu, et mis dans l'appareil depuis la

veille, vis-à-vis d'un plateau de laiton doré de $0^m,15$, donne

(36) Or et cuivre... $0^v,130 + a_1 = 0^v,132$ (cuivre positif).

Ce nombre n'avait pas varié depuis la veille.

Ce plateau est placé pendant trois minutes environ sous un entonnoir dont la partie amincie communique avec un appareil dégageant de l'acide sulfhydrique bien lavé. Au bout de ce temps, le plateau avait pris une couleur pourpre, due au sulfure de cuivre formé. Il est lavé à l'alcool absolu; on s'assure que l'atmosphère d'acide sulfhydrique qui entourait le plateau a disparu, en traitant les linges humectés d'alcool qui avaient servi au nettoyage, et qui étaient restés parfaitement nets, par l'acétate de plomb : celui-ci les laisse blancs, ce qui indique qu'ils ne contiennent pas d'acide sulfhydrique.

Ce plateau, replacé dans l'appareil, vis-à-vis du même plateau doré, donne

(37) Or et sulfure de cuivre... $0^v,222 + a_1 = +0^v,224$.

Ainsi la couche de sulfure formée sur le cuivre a rendu le plateau plus positif. Pour voir si l'épaisseur de la couche de sulfure a une grande influence, je remets le plateau sous l'entonnoir et je le retire quand sa surface est devenue d'un beau bleu. Après l'avoir nettoyé à l'alcool, comme ci-dessus, je trouve

(38) Or et sulfure de cuivre... $0^v,218 + a_1 = +0^v,220$,

ce qui est presque le même nombre. Pour voir si une couche encore plus faible de sulfure masque les propriétés du cuivre, je nettoie le plateau de cuivre au tripoli et à l'alcool absolu; sa surface devient parfaitement nette, et, trois heures et demie après le nettoyage, ce plateau, vis-à-vis du laiton doré, donne

(39) Or et cuivre... $0^v,135 + a_1 = 0^v,137$,

ce qui est presque le même nombre que dans l'expérience (36).

Le plateau est placé un instant sous l'entonnoir, dans l'atmosphère d'acide sulfhydrique. Il est retiré avant que sa couleur ait sensiblement varié; à peine est-il un peu plus foncé vers le centre. Après lavage à l'alcool et vérification des linges par l'acétate de plomb, comme ci-dessus, je trouve

(40) Or et sulfure... $0^1,199 + a_1 = +0^1,201$.

Je replace le plateau sous l'entonnoir pendant quelques instants, jusqu'à ce qu'il ait pris une teinte bronzée, à peine bleuâtre, au centre. Après lavage à l'alcool, je trouve

(41) Or et sulfure de cuivre... $0^1,198 + a_1 = 0^1,200$;

c'est le même nombre que dans l'expérience (40).

Ainsi, une couche de sulfure assez faible pour que le phénomène de lame mince soit à peine sensible, d'une épaisseur notablement inférieure à une longueur d'onde par conséquent, joue le même rôle qu'une couche épaisse de sulfure [1]. Nous reviendrons sur les enseignements qu'on doit tirer de cette expérience dans la quatrième Partie de ce travail.

Montrons maintenant que des modifications réputées purement physiques de la surface des métaux produisent des variations du même ordre de grandeur.

Un plateau de cuivre rouge (de $0^m,09$ de diamètre, $0^m,008$ d'épaisseur, qui n'avait pas été nettoyé depuis longtemps (quinze jours), est poli au tripoli et à l'alcool

(1) Les mêmes expériences étaient faites parallèlement avec un plateau de fer; celui-ci n'éprouvait aucune altération visible dans le traitement par l'acide sulfhydrique gazeux, et les nombres obtenus après ce traitement sont pourtant un peu plus forts que ceux observés avant. Le fer semble être peu attaqué par l'acide sulfhydrique.

absolu ; le polissage est suivi, comme toujours, d'un lavage à l'alcool absolu, jusqu'à ce que les linges restent parfaitement nets. Ce plateau, placé vis-à-vis d'un disque de laiton doré de $0^m, 15$ de diamètre (plateau mobile), donne les nombres suivants, deux minutes après le nettoyage :

	Au et Cu.	Cuivre positif.	
(42)	$0^1, 125$	$+ a_0 = 0^1, 128$	($1^h 32^m$)
(43)	$0^1, 125$	$+ a_0 = 0^1, 128$	($1^h 35^m$)
(44)	$0^1, 123$	$+ a_0 = 0^1, 126$	($1^h 45^m$)
(45)	$0^1, 121$	$+ a_0 = 0^1, 124$	($1^h 57^m$)
(46)	$0^1, 117$	$+ a_0 = 0^1, 120$	($2^h 38^m$)
(47)	$0^1, 114$	$+ a_0 = 0^1, 117$	($3^h 10^m$)

Les nombres diminuent très lentement et régulièrement. A ce moment je frotte très fortement ce plateau de cuivre avec du papier émeri n° 0, puis je lave à l'alcool absolu, comme ci-dessus ; je trouve alors les nombres suivants :

	Au et Cu.	Cuivre positif.	
(48)	$0^1, 149$	$+ a_0 = 0^1, 152$	($3^h 40^m$)
(49)	$0^1, 143$	$+ a_0 = 0^1, 146$	($3^h 52^m$)
(50)	$0^1, 1395$	$+ a_0 = 0^1, 143$	($4^h 33^m$)
(51)	$0^1, 134$	$+ a_0 = 0^1, 137$	($4^h 43^m$)

Ajoutons qu'à la fin de ces deux séries d'expériences la surface du cuivre n'avait éprouvé aucune altération visible.

Ainsi le frottement de l'émeri a élevé les nombres de $0^1, 117$ à $0^1, 152$, c'est-à-dire de $0^1, 035$. La différence de potentiel entre l'or et le cuivre qui vient d'être frotté à l'émeri est $0^1, 152$, tandis que, quand il vient d'être nettoyé au tripoli (ce qui rend sa surface tout aussi nette), la différence n'est que $0^1, 128$. Cette variation ne peut être attribuée qu'au changement de structure moléculaire

(écrouissage) que le frottement de l'émeri a produit dans les couches superficielles.

Du reste, cet effet de l'écrouissage diminue rapidement, car, en comparant les expériences (48), (49), (50) et (51), on voit qu'en moins d'une heure il y a une diminution régulière dans les nombres de $0^l,015$, tandis que dans le même temps les nombres de la première série d'expériences (42) à (46) n'ont baissé que de $0^l,007$. Si l'on veut faire jouer un rôle, dans cette baisse, à une action chimique altérant d'une façon *invisible* la surface du cuivre, dans le même temps l'effet devrait être sensiblement le même dans les deux séries d'expériences, ce qui est contraire aux faits; au surplus, le cuivre, dans l'air d'un laboratoire, s'altère à la longue par sulfuration : or nous venons de voir que la sulfuration en couche presque invisible augmente brusquement les nombres au lieu de les diminuer.

En résumé, le nettoyage à l'émeri ou au tripoli écrouit les couches superficielles, ce qui rend le cuivre plus positif; cet écrouissage, considérable dans le cas de l'émeri, diminue avec le temps.

Ce phénomène, non seulement s'est produit dans toutes mes expériences sur le cuivre, mais encore dans toutes celles que j'ai faites sur les autres métaux, à l'intensité près. C'est le zinc qui présente les plus grandes variations. Voici quelques autres expériences qui ne laisseront aucun doute à cet égard.

Un plateau de zinc de $0^m,09$ de diamètre est frotté au papier émeri n° 0, puis lavé à l'alcool absolu; mis dans l'appareil n° 1, vis-à-vis du plateau de laiton doré qui a servi dans les expériences précédentes, il donne les nombres suivants (le 15 juin 1880) :

(52) Zinc et or... $0^l,695 + a_0 = 0^l,698$ (zinc positif);

quelque temps après,

(53) $0^l,687 + a_0 = 0^l,690$.

Au bout de quatorze jours (le 29 juin), le plateau de zinc a conservé une surface très belle et qui ne paraît nullement altérée; il est remis sans nettoyage dans l'appareil vis-à-vis du même plateau de laiton doré et la mesure donne

(54) Or et zinc... $0^l,520 + a_0 = 0^l,523$;

le zinc est devenu bien moins positif. Comme pourtant sa surface pourrait être chimiquement altérée, sans que cela fût visible, je la nettoie avec du tripoli et de l'alcool absolu, et ensuite à l'alcool seul; je trouve successivement :

(55)	Or et zinc...	$0^l,604 + a_0 = 0^l,607$	($4^h 30^m$)
(56)	» ...	$0^l,597 + a_0 = 0^l,600$	($4^h 43^m$)
(57)	» ...	$0^l,588 + a_0 = 0^l,591$	($4^h 50^m$)
(58)	» ...	$0^l,580 + a_0 = 0^l,583$	($5^h 6^m$)

Ainsi le nettoyage au tripoli a rendu le zinc plus positif; mais, quoique la surface soit devenue parfaitement métallique, il l'a rendue bien moins positive que le nettoyage à l'émeri (52). On voit pourtant que, même après l'action du tripoli, la surface a subi un écrouissage superficiel, qui diminue assez rapidement [(55 à 58)].

Pour mieux montrer l'influence de l'écrouissage, je frotte très fortement au papier émeri ce plateau de zinc qui vient de donner la valeur $0^l,583$, et après lavage à l'alcool absolu je trouve

(59)	Or et zinc...	$0^l,735 + a_0 = 0^l,738$	($5^h 25^m$)
(60)	» ...	$0^l,728 + a_0 = 0^l,731$	($5^h 35^m$)

Ainsi, en frottant vigoureusement la surface du zinc avec l'émeri, l'écrouissage superficiel est tel qu'il fait remonter les nombres de $0^l,583$ à $0^l,731$, c'est-à-dire de $0^l,148$, plus du quart de la valeur totale.

Le lendemain les nombres avaient déjà notablement baissé

(61) $$0^1,687 + a_0 = 0^1,690.$$

Pourtant ce nombre indique que la surface est encore fortement écrouie. Pour ne laisser aucun doute à ce sujet, et pour qu'on ne puisse attribuer les variations observées à une action chimique inconnue s'exerçant à notre insu entre le zinc et l'émeri ou le tripoli, je nettoie la surface du plateau de zinc qui donne le nombre $0^1,690$ au tripoli et à l'alcool avec autant de soin qu'avant l'expérience (55); si le tripoli ou l'émeri exerce une action chimique particulière, je dois trouver maintenant le nombre de l'expérience (55); si au contraire, comme il paraît probable, les différences sont produites par l'écrouissage dû au traitement mécaniquement différent, le faible écrouissage produit par le tripoli venant s'ajouter à celui qui existait déjà, je dois trouver un nombre voisin de celui de l'expérience (61), et plutôt plus fort. C'est ce qui a lieu, en effet, et je trouve

(62) Or et zinc... $0^1,690 + a = 0^1,693.$

Ainsi des modifications réputées purement physiques peuvent exercer une grande influence sur la valeur de la différence de potentiel des deux couches électriques qui recouvrent deux métaux au contact; il ne saurait exister aucun doute à cet égard.

M. Hankel avait déjà reconnu que les nombres variaient suivant la façon dont les surfaces avaient été travaillées; M. Gerland signale aussi le même fait, mais il semble être tombé dans l'oubli depuis eux, et les auteurs qui se sont occupés de cette question en dernier lieu se bornent à inscrire un seul nombre pour le contact de deux métaux. Et pourtant, dans un Tableau, à la colonne *Or-zinc*, faudra-t-il mettre $0^1,583$ [expérience (58)] ou

0^{1},738 [expérience (59)], ou tout autre nombre compris entre ces deux-là?

Ce qui précède montre aussi l'erreur grave, commise par MM. Kohlrausch, Gerland, Clifton, qui ont rapporté toutes leurs mesures au contact cuivre-zinc, pris arbitrairement égal à 100. La valeur absolue de ce contact varie entre 0^{1},60 et 0^{1},45, suivant l'état physique de la surface, même parfaitement métallique, et dans des limites bien plus étendues si les surfaces sont légèrement altérées par oxydation ou sulfuration. Il ne suffit pas de les polir toujours de même, avec le papier émeri, puisque, en appuyant plus ou moins fort, on change notablement les nombres, comme le montre de la façon la plus évidente la comparaison des expériences (52) et (59).

En réalité, ces auteurs ont bien trouvé, comme M. Hankel et moi, des variations; leurs mesures, rapportées au Daniell ou au Latimer-Clark, dont ils se servaient, n'ont pas toujours donné les mêmes nombres; mais, persuadés de la constance absolue de la différence de potentiel de deux métaux, ils en ont conclu que les éléments Daniell ou Latimer-Clark ont une force électromotrice très variable. M. Clifton est formel à cet égard et déclare que la force électromotrice du Latimer-Clark varie dans des proportions considérables. Nous avons vu plus haut quelle constance remarquable présente cet élément. Heureusement ces auteurs ont donné les résultats mêmes de leurs observations; les mesures peuvent en être déduites en valeur absolue, en prenant pour la force électromotrice du Daniell 1^{volt},12 et pour celle du Latimer-Clark 1^{volt},46 : l'excellent travail expérimental de M. Clifton conserve ainsi toute sa valeur.

Il est donc bon de ne pas se borner à une seule détermination entre deux métaux, pris dans des états quelconques, mais d'en faire un certain nombre, en variant autant que possible les conditions physiques de leurs surfaces. Il est

indispensable d'indiquer avec soin le traitement qu'on a fait subir à ces surfaces pour les nettoyer, puisqu'il a une si grande influence : il faut qu'en se mettant de nouveau dans les conditions spécifiées on retrouve sensiblement les mêmes nombres. J'ai toujours suivi cette règle, et, quoique les recherches rapportées dans ce Chapitre ne soient pas toutes nouvelles, j'espère que la précision de la méthode employée et le soin que j'ai mis à indiquer les conditions de l'expérience ne les rendront pas inutiles.

II. — Choix d'un métal de comparaison.

Il est inutile d'étudier toutes les combinaisons deux à deux des divers métaux pour connaître leur différence de potentiel apparente. Il suffit de déterminer cette dernière quantité entre un métal particulier A, pris comme terme de comparaison, et les autres métaux B, C, ...

Effectivement la différence de potentiel apparente $\mathcal{M} \mid \mathcal{M}'$ entre deux métaux M et M′ peut se représenter (§ 1, chap. II) par

$$\mathcal{M} \mid \mathcal{M}' = \mathrm{I} \mid \mathrm{M} + \mathrm{M} \mid \mathrm{M}' + \mathrm{M}' \mid \mathrm{I},$$

et il est clair que cette expression générale comprend le cas où la différence de potentiel apparente serait égale à la différence vraie $\mathrm{M} \mid \mathrm{M}'$. Considérons trois métaux A, B, C; on a

$$\mathcal{A} \mid \mathcal{B} = \mathrm{I} \mid \mathrm{A} + \mathrm{A} \mid \mathrm{B} + \mathrm{B} \mid \mathrm{I},$$
$$\mathcal{A} \mid \mathcal{C} = \mathrm{I} \mid \mathrm{A} + \mathrm{A} \mid \mathrm{C} + \mathrm{C} \mid \mathrm{I},$$

d'où

$$\mathcal{A} \mid \mathcal{B} - \mathcal{A} \mid \mathcal{C} = (\mathrm{A} \mid \mathrm{B} - \mathrm{A} \mid \mathrm{C}) + \mathrm{B} \mid \mathrm{I} - \mathrm{C} \mid \mathrm{I},$$

et comme

$$-\mathrm{C} \mid \mathrm{I} = \mathrm{I} \mid \mathrm{C},$$

et qu'en vertu de la loi des tensions on a

$$\mathrm{A} \mid \mathrm{B} + \mathrm{B} \mid \mathrm{C} = \mathrm{A} \mid \mathrm{C}$$

ou

$$A|B - A|C = -B|C = C|B,$$

il vient

$$\mathcal{A}|\mathcal{B} - \mathcal{A}|\mathcal{C} = I|C + C|B + B|I = \mathcal{C}|\mathcal{B}.$$

La différence de potentiel apparente $\mathcal{C}|\mathcal{B}$ *entre deux métaux* C *et* B *s'obtient en prenant la différence entre les valeurs de la même quantité* ($\mathcal{A}|\mathcal{B}$ *et* $\mathcal{A}|\mathcal{C}$) *relatives au contact de* C *avec* A *et de* B *avec le même métal* A, pourvu que le milieu isolant soit le même [1].

C'est ce que confirme pleinement l'expérience.

Le choix de ce métal de comparaison n'est pas indifférent, car il doit rester autant que possible identique à lui-même pendant toute la durée des déterminations. Ce que nous avons vu dans le paragraphe précédent montre qu'on ne peut prendre un métal quelconque : le zinc, par exemple serait détestable pour cet usage; c'est au laiton doré que j'ai donné la préférence, et voici les expériences qui ont motivé ce choix.

La couche d'or déposée galvaniquement sur le laiton étant mince, je ne pouvais pas la soumettre à l'action de l'émeri ni même du tripoli. Je n'ai employé pour nettoyer la surface que de l'alcool absolu. Les linges servant à ce nettoyage enlevaient une substance verte [2] (or très divisé?) quand le plateau n'avait pas été récemment nettoyé. Il était nécessaire de voir si ce lavage à l'alcool ne modifiait pas la surface de l'or au point de changer les nombres.

---

[1] L'expérience prouve que la nature du milieu isolant n'a aucune influence ou une influence négligeable. L'air atmosphérique, malgré sa constitution un peu variable, peut donc toujours se considérer comme un même isolant dans ces expériences.

[2] Quand on frotte le laiton argenté, les linges enlèvent une substance bleu indigo; comme le laiton ne donne rien de semblable, je crois que c'est de l'or ou de l'argent très divisé qui est ainsi enlevé.

Pour cela, j'ai employé comme plateau mobile un disque de $0^m,15$ de diamètre en laiton doré, et un autre de $0^m,09$ en laiton doré également, comme plateau fixe.

Le grand plateau ayant été lavé à l'alcool la veille, et le petit plateau venant à l'instant d'être lavé à l'alcool, je trouve

$$(62) \qquad -0^l,000 - a = -0^l,003,$$

dix minutes après,

$$(63) \qquad -0^l,010 - a = -0^l,013,$$

dix minutes après,

$$(64) \qquad -0^l,020 - a = -0^l,023,$$

dix minutes après,

$$(65) \qquad -0^l,025 - a = -0^l,028.$$

Le signe — indique que le petit plateau est le plus négatif.

Ainsi le lavage à l'alcool paraît rendre le laiton doré moins négatif et, l'effet disparaissant avec le temps, il redevient de plus en plus négatif.

Je lave alors à l'alcool le plateau mobile; si ce que nous venons de dire est exact, il doit devenir plus positif par ce lavage à l'alcool et la différence de potentiel avec le plateau inférieur doit augmenter; c'est ce qui a lieu en effet. Je trouve

$$(66) \qquad -0^l,047 - a = -0^l,050,$$

quinze minutes après,

$$(67) \qquad -0^l,035 - a = -0^l,038,$$

dix minutes après,

$$(68) \qquad -0^l,030 - a = -0^l,033,$$

dix minutes après,

$$(69) \qquad -0^{v},030 - a = -0^{v},033,$$

Ainsi, l'effet produit par l'alcool diminue de plus en plus et après vingt-cinq ou trente minutes a disparu.

Je recommence la même expérience en lavant à l'alcool le plateau inférieur; le résultat est toujours le même : le lavage rend le métal plus positif.

Immédiatement après le nettoyage,

$$(70) \qquad -0^{v},007 - a = -0^{v},010,$$

dix minutes après,

$$(71) \qquad -0^{v},021 - a = -0^{v},024,$$

vingt minutes plus tard,

$$(72) \qquad -0^{v},026 - a = -0^{v},029.$$

Le nombre revient sensiblement à la valeur (69) et la conclusion est la même que ci-dessus.

Des expériences (65), (69) et (72) il faut conclure que les deux laitons dorés présentent normalement, c'est-à-dire amenés dans les mêmes conditions, une différence de potentiel de $0^{v},03$.

Ce qui précède montre que, pour se servir de l'or comme métal de comparaison, il convient de le laver à l'alcool jusqu'à ce que les linges restent nets et de ne faire l'expérience qu'environ une demi-heure après, pour laisser à l'effet [1] de l'alcool le temps de disparaître. On est alors

---

[1] La variation des nombres, par suite d'un lavage à l'alcool, est due principalement à deux causes, qui, pour l'or, agissent dans le même sens : 1° un abaissement de température; 2° l'écrouissage produit par le frottement du linge. Cette dernière cause est généralement prédominante. Un linge sec très propre, frottant la surface du plateau, produit à peu près le même effet. La vapeur d'alcool semble n'avoir aucun effet par elle-

à peu près assuré d'avoir un métal de comparaison identique avec lui-même à $0^{l},01$ près (les expériences 65, 69 et 72) ne différant pas entre elles de cette quantité, à moins que la surface dorée n'éprouve avec le temps des modifications, ce qui me paraît extrêmement difficile à constater. Mais, comme les autres métaux étudiés présentent, étant ramenés autant que possible aux mêmes conditions, des écarts de cet ordre et le plus souvent supérieurs, la variation du métal de comparaison devient à peu près indifférente.

III. — Résultats numériques.

Dans toutes les expériences dont nous allons donner les résultats, le plateau mobile est ce plateau de laiton doré, de $0^{m},15$ de diamètre, dont nous venons de parler. C'est le métal de comparaison, quand on a pris les précautions de nettoyage indiquées ci-dessus. Nous le désignerons sous le nom d'*or normal*.

Chaque détermination importante était effectuée avec une erreur moindre que $0^{l},002$ et même généralement au-dessous de $0^{l},001$. Comme on a pu en juger par les exemples rapportés ci-dessus, je ne me bornais pas à prendre un seul nombre, mais, toutes les fois que j'avais fait subir au plateau une opération qui pouvait modifier la nature de la surface, je faisais une série de déterminations à des intervalles plus ou moins rapprochés, pour étudier la variation avec le temps.

Il serait beaucoup trop long de rapporter ici tous les nombres trouvés; les résultats généraux seuls intéressent. On peut les résumer ainsi :

---

même : si l'on applique sans frotter une couche mince d'alcool, après son évaporation, les nombres sont les mêmes qu'auparavant. Un dépôt de buée produit par l'haleine, dès qu'il est évaporé, laisse aussi le plateau dans le même état qu'auparavant. Cet effet nul des vapeurs d'alcool ou d'eau est tout à fait d'accord avec l'influence négligeable qu'exerce la nature de l'isolant gazeux étudié dans le Chapitre IV.

1° Deux métaux différents réunis métalliquement sont recouverts en état d'équilibre de couches électriques qui ne sont pas au même potentiel. La différence de potentiel est de l'ordre de grandeur de celle qu'on observe entre les deux électrodes d'un élément de pile hydro-électrique en circuit ouvert.

2° Cette différence de potentiel dépend de la nature des deux métaux et, généralement, est d'autant plus grande que ceux-ci sont plus éloignés dans la classification de Thenard : le *zinc* étant le plus positif et l'*argent* le plus négatif des métaux étudiés (*voir* le Tableau ci-après).

3° Elle dépend essentiellement de la nature de la surface du métal et non de la nature des couches profondes.

4° Une altération chimique, même invisible de la surface, suffit pour en changer complètement la valeur (§ 1, 2°, p. 66).

5° Des modifications purement physiques produisent le même effet.

6° L'écrouissage des couches superficielles obtenu par le frottement [1] rend *toujours* le métal plus *positif* (le rapproche du zinc comme propriétés électriques).

7° Cet effet diminue et disparaît avec le temps : il est fugitif et ne dure que quelques minutes si le frottement est léger, tel que celui d'un linge ou d'un morceau de papier (quoiqu'il soit généralement très notable); il met plusieurs heures à disparaître si le traitement mécanique

---

[1] Il va sans dire que ce phénomène n'a absolument rien de commun avec l'électrisation par frottement qu'on obtient sur un corps isolé. Comme avant toutes les mesures les plateaux sont réunis métalliquement, toute charge étrangère à celle due à la différence de potentiel étudiée disparaît. Pour qu'il n'y ait aucune équivoque à ce sujet, ajoutons que l'expérience prouve que dans l'intervalle des mesures on peut électriser les plateaux en les portant à un potentiel quelconque, sans que la mesure en soit affectée.

est plus violent, et même plusieurs jours dans le cas où le métal a été frotté avec du papier émeri [1].

Plus le traitement mécanique est violent, plus la surface métallique devient positive, mais l'effet est limité : on ne peut pas dépasser une certaine valeur assez rapidement atteinte.

8° L'amplitude de la variation due à l'écrouissage varie d'un métal à un autre : elle est très grande pour le zinc, faible pour le plomb, l'antimoine et le laiton (*voir* le Tableau).

9° L'état de poli ou de dépoli de la surface semble n'avoir aucune influence sur la valeur de la différence de potentiel.

A la fin de ce Chapitre se trouve un Tableau donnant les valeurs des différences de potentiel que présentent les divers métaux avec l'or normal. La différence de deux de ces valeurs fournira celle qui est relative au contact des deux métaux correspondants.

Dans chaque cas, nous avons donné deux nombres : le premier correspond à une surface aussi peu écrouie que possible, quoique parfaitement métallique ; le second, plus fort, correspond au maximum d'écrouissage superficiel obtenu dans nos expériences, en ayant soin d'indiquer le traitement mécanique employé. Il est clair que, tous les états intermédiaires pouvant se présenter, ces nombres doivent se considérer comme deux limites. Dans certains cas, je n'ai pas osé soumettre le plateau à un traitement mécanique trop violent ; ainsi, je n'ai pas pu frotter au papier émeri un plateau de laiton doré, ce qui aura enlevé la couche d'or ; il est très possible dès lors qu'on puisse obtenir, pour ces métaux, des nombres encore plus

---

[1] Il est probable que cet effet serait persistant dans le cas d'un métal écroui dans toute la masse (par le laminage ou le martelage) ; c'est ce que j'ai cru constater pour le cuivre.

élevés que ceux indiqués dans la seconde colonne. Enfin rappelons que la plupart des métaux s'altèrent à l'air et qu'une altération même invisible modifie profondément les nombres. En général, un métal altéré spontanément est plus négatif que dans le cas où sa surface est bien métallique.

J'ai cru utile de traduire en volts chacun des nombres, donnés d'abord en prenant le Latimer-Clark (étalon de différence de potentiel) comme unité; le volt vaut 10^8 unités absolues (centimètre, masse de 1^{cc} d'eau à 4°, seconde). Rappelons encore que le Daniell valant $1^{volt},12$, les nombre donnés en volts sont assez voisins de ceux qu'on obtiendrait en prenant le Daniell pour unité.

D'après ce Tableau, en rangeant les métaux de façon que chacun d'eux soit positif par rapport aux précédents, on obtient l'ordre suivant :

Argent (—).
Or.
Platine.
Cuivre.
Laiton.
Fer.
Acier.
Bismuth.
Nickel.
Antimoine.
Étain.
Plomb.
Zinc (+).

Mais cet ordre peut être interverti si l'on prend les surfaces métalliques différemment écrouies.

Ainsi de l'argent frotté devient plus positif que l'or ou le platine, le bismuth écroui plus positif que le nickel et même que l'antimoine non écrouis, etc.

L'écrouissage superficiel du métal, produit par une action mécanique exercée sur la surface, modifie sa nature en le rendant plus positif; le retour spontané à l'état primitif, retour plus ou moins rapide suivant l'intensité du traitement, a pour effet de rendre la surface de moins en moins positive; c'est là un fait capital, dans l'étude de ces phénomènes, et complètement méconnu par les derniers auteurs qui se sont occupés de cette question. Pourtant on doit l'avoir toujours présent à l'esprit, dans l'étude des autres causes qui peuvent modifier le phénomène, sous peine de commettre les plus graves erreurs. Pour être sûr, en effet, d'avoir des surfaces bien métalliques, on est obligé le plus souvent de nettoyer les plateaux avant l'expérience; or tout nettoyage, si léger qu'il soit, écrouit la surface, et l'on voit toujours les nombres varier pendant quelque temps, par suite du retour spontané à l'état primitif.

Différence de potentiel des couches électriques qui recou

Nota. — Quoique chaque détermination ne soit entachée que d'une erreur au plus
puisque les plus légères modificatio

Le signe — indique que la couche qui recouvre le métal est

MÉTAUX.	VALEUR en Latimer-Clark	VALEUR en volt.	VALEUR en Latimer-Clark	VALEUR en volt.
	Surface à peine écrouie, mais bien nette.		Surface fortement écroui en la frottant avec l'éme	
Zinc	$0^{l},58$	$0^{v},85$	$0^{l},74$	$1^{v},08$
	Surface à peine écrouie, mais aussi nette que possible.		Surface fortement frotté à l'émeri.	
Plomb	$0^{l},48$	$0^{v},70$	$0^{l},52$	$0^{v},77$
	Surface à peine écrouie, mais bien nette.		Surface fortement écroui par l'émeri.	
Étain	$0^{l},41$	$0^{v},60$	$0^{l},50$	$0^{v},73$
	Surface à peine écrouie, mais bien nette.		Surface vivement frottée à l'émeri.	
Antimoine.............	$0^{l},30$	$0^{v},44$	$0^{l},34$	$0^{v},49$
	Surface à peine écrouie, mais bien nette.		Surface frottée vivement avec un linge très propre.	
Nickel..................	$0^{l},26$	$0^{v},38$	$0^{l},31$	$0^{v},45$
	Surface à peine écrouie, mais bien nette.		Surface fortement écrouie par le frottement de l'émeri	
Bismuth................	$0^{l},25$	$0^{v},36$	$0^{l},33$	$0^{v},48$

s l'air un métal et l'or normal réunis métalliquement.

,002, il serait illusoire, dans un Tableau général, de conserver la troisième décimale,
ırface métallique influent sur la seconde.

ɜntiel positif moins élevé (est plus négative) que celle de l'or normal.

OBSERVATIONS.
Le zinc est après le cuivre le métal qui a été le plus étudié; les observations ont porté sur trois échantillons différents (plateaux de $0^m,15$, $0^m,14$ et $0^m,09$ de diamètre). Le zinc est de tous les métaux étudiés le plus positif; c'est le plus remarquable au point de vue de l'amplitude des variations obtenues en écrouissant la surface par frottement : la variation peut atteindre $0^1,16$, près du quart de la valeur moyenne. Le zinc s'altère spontanément à l'air; le zinc altéré, même d'une façon invisible, est moins positif que le zinc à surface bien métallique; la différence de potentiel avec l'or peut descendre dans ce cas au-dessous de $0^1,50$.
Le plomb est un métal difficile à bien nettoyer. Après un polissage au tripoli, suivi d'un lavage à l'alcool, il donne un nombre voisin de $0^1,50$. Le frottement de l'émeri ne fait monter les nombres que de $0^1,03$ ou $0^1,05$: c'est un des métaux qui s'écrouissent le moins par le frottement. Le plomb s'altère facilement à l'air; le nombre correspondant au plomb altéré peut descendre jusqu'à $0^1,37$.
L'étain varie beaucoup par l'écrouissage superficiel : la surface étant rendue bien nette par un frottement modéré (polissage au tripoli et alcool), les nombres sont voisins de $0^1,44$; le frottement de l'émeri donne $0^1,50$. Comme pour tous les métaux, l'effet de l'écrouissage n'est que temporaire. Au bout de quelques jours les nombres tombent vers $0^1,37$; mais peut-être alors la surface est-elle chimiquement altérée, d'une façon invisible toutefois.
L'antimoine est de tous les métaux étudiés celui qui varie le moins par le frottement de la surface. Celle-ci étant doucement polie ou vivement frottée avec l'émeri, les nombres augmentent à peine de $0^1,03$ à $0^1,04$. La valeur moyenne est $0^1,33$. Ce métal s'altère peu à l'air; les nombres restent constants. Il serait peut-être préférable à l'or comme métal de comparaison.
Le métal employé était une plaque de laiton nickelé ayant un poli spéculaire. Le nickel est plus positif que le fer. Il est très sensible au frottement, puisque le léger écrouissage produit avec un linge ou un morceau de papier suffit à augmenter les nombres de $0^1,04$. Cette augmentation diminue rapidement avec le temps et a disparu au bout de quelques heures. Le plateau n'étant pas en nickel massif, je n'ai pas osé le frotter à l'émeri.
Le bismuth, qui diffère tant de l'antimoine par ses propriétés thermo-électriques ou électrothermiques, est bien voisin de celui-ci dans les phénomènes étudiés ici. Le frottement modifie sa surface plus que celle de l'antimoine. Le plateau employé était en bismuth massif et avait un poli spéculaire.

Différence de potentiel des couches électriques qui recouvrent

MÉTAUX.	VALEUR		VALEUR	
	en Latimer-Clark	en volt.	en Latimer-Clark	en volt.
	Surface à peine écrouie, mais parfaitement métallique.		Surface fortement écroui par l'émeri.	
Acier..................	$0^{l}, 20$	$0^{v}, 29$	$0^{l}, 30$	$0^{v}, 44$
	Surface à peine écrouie, mais bien nette.		Surface fortement écroui par l'émeri.	
Fer....................	$0^{l}, 20$	$0^{v}, 29$	$0^{l}, 26$	$0^{v}, 38$
	Surface à peine écrouie, mais bien nette.		Surface frottée extrêmemen fort avec l'émeri.	
Laiton	$0^{l}, 20$	$0^{v}, 29$	$0^{l}, 25$	$0^{v}, 37$
	Surface à peine écrouie, mais bien nette.		Surface fortement écrouie par l'émeri.	
Cuivre	$0^{l}, 10$	$0^{v}, 14$	$0^{l}, 15$	$0^{v}, 22$

ur un métal et l'or normal réunis métalliquement. (Suite.)

OBSERVATIONS.
Trois échantillons d'acier ont été étudiés : ils ont donné sensiblement les mêmes résultats. Un des plateaux a été expérimenté successivement dans les états recuit, faiblement trempé et recuit de nouveau. Il s'est montré, pour un *même degré d'écrouissage superficiel,* un peu plus positif dans l'état trempé que dans l'état recuit. Mais l'expérience est difficile à faire, parce que la trempe ou le recuit recouvre l'acier d'une couche d'oxyde extrêmement adhérente; il faut employer les moyens mécaniques et chimiques les plus violents pour l'enlever; les phénomènes d'écrouissage superficiel produit par ce traitement peuvent masquer complètement l'effet de la trempe ou du recuit. Ajoutons qu'une plaque d'acier polie qui avait été fortement trempée plusieurs années auparavant ne s'est pas montrée plus positive que l'acier précédent recuit. L'acier récemment poli au tripoli (peu écroui par conséquent) donne un nombre voisin de $0^{1},23$; dès le lendemain le nombre est plus faible et peut descendre à $0^{1},16$, mais l'acier doit être chimiquement altéré, d'une façon invisible du reste. Le frottement de l'émeri écrouit beaucoup la surface : le nombre le plus considérable que j'aie observé ainsi, après un traitement énergique, a été $0^{1},329$.
Après un nettoyage au tripoli, le fer donne environ $0^{1},22$; après un fort nettoyage à l'émeri, $0^{1},26$. Abandonné à lui-même, le fer devient de moins en moins positif, et, au bout de quelques jours, les nombres descendent vers $0^{1},15$; on doit considérer la surface comme étant alors chimiquement altérée, mais d'une façon invisible. Celle-ci, étant traitée par l'acide sulfhydrique gazeux, change peu de nature; les nombres n'augmentent que de $0^{1},03$ ou $0^{1},04$.
Le laiton ne varie pas beaucoup par les actions mécaniques : il faut frotter la surface extrêmement fort avec l'émeri pour atteindre le nombre $0^{1},25$. Après un nettoyage, les nombres, au lieu de baisser régulièrement avec le temps, comme pour les autres métaux, montent d'abord, passent par un maximum, puis redescendent. Cet effet me paraît dû à ce que le laiton, refroidi par le lavage à l'alcool, se réchauffe et devient plus positif (comme le cuivre, le zinc et le fer); mais ici cet effet n'est plus masqué par la diminution d'écrouissage avec le temps (qui rend toujours le métal moins positif), parce que cette dernière variation est beaucoup plus faible pour le laiton que pour la plupart des autres métaux; ce n'est qu'à partir du moment où le laiton est revenu à peu près à la température ambiante que cette influence se fait sentir. Le Tableau montre que le laiton et le fer sont presque identiques par leurs propriétés électriques, quoique ce dernier varie plus par l'écrouissage superficiel.
Le cuivre est de tous les métaux celui que j'ai le plus étudié : plus de cent déterminations directes ont été effectuées entre l'or normal et ce métal, et presque tous les autres métaux, le zinc surtout, lui ont été comparés directement, dans leurs différentes modifications. Deux grands plateaux de $0^{m},15$ de diamètre, deux de $0^{m},09$, une plaque de même diamètre, en cuivre fondu, enfin du cuivre électrolytique ont été étudiés. Ce dernier, au moment où il vient d'être déposé, se comporte comme le cuivre ordinaire, mais il s'altère beaucoup plus rapidement et devient alors plus positif. En général, le cuivre bien net, frotté modérément pendant le nettoyage, donne un nombre variant de $0^{1},105$ à $0^{1},115$. Écroui par l'émeri, il donne $0^{1},15$ temporairement; les nombres, baissant par suite de la diminution de l'écrouissage superficiel, ne sont jamais descendus au-dessous de $0^{1},095$ et tendent habituellement vers $0^{1},10$. Le cuivre sulfuré à la surface donne $0^{1},20$.

Différence de potentiel des couches électriques qui recouvrent d[es]

MÉTAUX.	VALEUR		VALEUR	
	en Latimer-Clark	en volt.	en Latimer-Clark	en volt.
	Surface à peine écrouie.		Surface vivement frottée avec un morceau de papie[r] à filtre ou un linge.	
Platine................	$-0^{1},02$	$-0^{v},03$	$+0^{1},04$	$+0^{v},06$
	Surface à peine écrouie.		Surface écrouie, étudiée vingt-quatre heure[s] après le brunissage.	
Or..................	$-0^{1},03$	$-0^{v},04$	$+0^{1},05$	$+0^{v},07$
	Surface à peine écrouie, mais bien nette.		Surface écrouie en la frottant fortement avec du papier à filtre.	
Argent..............	$-0^{1},04$	$-0^{v},06$	$+0^{1},03$	$+0^{v},04$

r un métal et l'or normal réunis metalliquement. (Suite.)

OBSERVATIONS.
Le plateau employé était en platine massif ($0^m,09$ de diamètre, $1^{mm},5$ d'épaisseur). Le platine paraît un peu moins négatif que l'or en moyenne. Le frottement d'un linge ou d'un morceau de papier écrouit assez la surface pour augmenter temporairement les nombres de $0^1,03$ ou $0^1,04$; en une demi-heure environ l'effet a disparu. L'alcool ou l'eau pure évaporée à la surface de ce métal le laisse dans le même état; mais il n'en est pas de même de l'eau acidulée par HO, SO^3 : celle-ci, en s'évaporant, laisse des traces d'acide, trop minimes pour être révélées facilement par les réactifs, mais qui suffisent pour rendre la surface bien plus négative ($-0^1,15$ environ par rapport à l'or normal). Un lavage à l'eau distillée suffit pour les faire disparaître et ramener la surface dans l'état primitif. J'ai cru bon de signaler ce fait, non seulement pour montrer de nouveau que des traces d'impuretés suffisent pour modifier profondément les nombres, mais encore pour qu'on soit mis en garde contre une cause d'erreur qui peut se présenter quand on étudie le platine hydrogéné ou oxygéné par l'électrolyse de l'eau acidulée.
De nombreuses observations, dont nous avons rapporté plus haut quelques-unes, ont été faites entre deux plateaux de laiton doré ($0^m,15$ et $0^m,09$ de diamètre), pour étudier les variations de l'or par suite du nettoyage des surfaces. Le frottement d'un linge sec et surtout d'un linge imbibé d'alcool (à cause du refroidissement, qui paraît agir ici dans le même sens que le frottement) rend la surface plus positive temporairement. Les variations sont du reste rarement de plus de $0^1,03$ de part et d'autre de la valeur moyenne (or normal); ce n'est qu'exceptionnellement qu'on obtient le nombre $+0^1,05$, pour de l'or bruni (poli spéculaire), qui, ayant été étudié vingt-quatre heures après le brunissage, était encore écroui; cet effet a disparu, et ce plateau, bien poli, s'est comporté ensuite exactement comme l'or mat.
Deux plaques de laiton, recouvertes galvaniquement d'une forte couche d'argent, ont été étudiées. L'une a été brunie (poli spéculaire), l'autre a été laissée mate (telle qu'elle sort du bain d'argent). Comme pour l'or, il n'y a eu aucune différence entre l'argent poli et l'argent mat. Ce métal est encore plus négatif que l'or; frotté, il peut devenir temporairement plus positif, mais au bout d'un temps plus ou moins long, suivant l'intensité du traitement mécanique, il redevient toujours plus négatif.

CHAPITRE III.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE.

I. — Exposé du phénomène; difficulté et marche d'une expérience.

Nous avons vu dans le Chapitre II que, après un lavage à l'alcool de l'un des plateaux, la différence de potentiel entre la couche électrique qui le recouvre et celle d'un autre métal qui n'a pas subi de modification est changée temporairement. Il était naturel de supposer que cette variation pouvait être due, en partie, à un abaissement de température. C'est ce qui m'a engagé à voir directement si celle-ci a une influence dans le phénomène qui nous occupe.

Au premier abord, les expériences à faire dans ce but paraissent très faciles ; ce sont pourtant celles où j'ai rencontré les plus grandes difficultés. Les causes d'erreur, dans cette étude, sont nombreuses et importantes ; en effet :

1° Le plateau peut avoir sa surface chimiquement altérée par suite de l'échauffement à l'air.

2° L'écrouissage superficiel produit par le nettoyage (chap. II) diminue lentement à froid. Une élévation de température peut accélérer ce phénomène; la surface se trouve alors physiquement modifiée d'une façon permanente.

3° Dans la manipulation nécessaire pour chauffer le plateau, des impuretés invisibles peuvent altérer la surface du métal ;

4° Enfin, la température de la surface du plateau est difficile à connaître exactement.

La marche qui m'a paru la meilleure pour étudier ce phénomène consiste à chauffer le plateau et à faire des

observations de temps en temps pendant qu'il se refroidit. En général, le plateau, revenu à la température ordinaire, ne donnait pas exactement le même nombre qu'avant l'échauffement; une modification permanente s'était produite; mais toujours, pendant le refroidissement, les nombres variaient en même temps que la température. En croisant les expériences, en variant le mode de chauffage, je me mettais autant que possible à l'abri des erreurs accidentelles.

C'est ainsi que je suis arrivé à constater nettement l'influence de la température. Deux portions d'un même métal, l'une chaude, l'autre froide, se comportent comme deux métaux différents. Ce qu'il y a de plus imprévu dans les résultats que j'ai obtenus, c'est que cette différence de potentiel entre les couches électriques qui recouvrent deux parties, l'une chaude, l'autre froide, d'un même morceau de métal, sont d'un ordre de grandeur bien supérieur à celui de la différence de potentiel, aux deux électrodes d'un couple thermo-électrique, même en prenant comme terme de comparaison un des plus actifs, le couple fer-cuivre par exemple.

Ce phénomène n'avait jamais été observé à ma connaissance, car il ne faut pas le confondre avec celui qu'avait prévu sir W. Thomson et dont il a montré l'existence par l'expérience. L'effet Thomson n'est autre que l'effet Peltier entre deux parties d'un même métal rendues dissemblables par une inégalité de température. Il existe la même différence entre l'effet Thomson et le phénomène qui nous occupe qu'entre l'effet Peltier et le phénomène étudié jusqu'ici entre deux métaux chimiquement dissemblables.

Des appareils construits en vue de cette étude spéciale permettraient d'éviter en partie les causes d'erreur signalées plus haut. N'ayant pas encore eu le loisir de me les procurer, je me bornerai à présenter ici un certain nombre d'expériences qui mettront bien en évi-

dence l'existence même du phénomène, son sens et son ordre de grandeur.

II. — Marche d'une expérience.

Ces expériences ont été faites avec l'appareil n° 1. J'ai employé plusieurs procédés différents pour chauffer les métaux.

Procédé n° 1. — [Le plateau fixe (inférieur) était chauffé à l'aide d'un bec de Bunsen, dont la flamme était promenée à la surface d'une feuille de clinquant recouvrant et protégeant la surface du plateau; celle-ci n'était pas soumise à l'action directe de la flamme. Cette feuille de clinquant, bombée, était assez distante du plateau dans la plus grande partie de son étendue. Ce procédé avait l'avantage de ne pas déplacer le métal étudié.

Procédé n° 2. — Le plateau ($0^m,09$ de diamètre, $0^m,008$ d'épaisseur) est ôté de l'appareil et placé sur une plaque de cuivre chauffée en dessous par un bec de Bunsen, puis replacé dans l'appareil. Pendant le transport, le plateau doit être porté par un support-pince formé par une feuille de cuivre convenablement repliée et non pris avec la main, ce qui donnerait lieu à des causes d'erreur.

Procédé n° 3. — Quand le métal étudié était sous forme de plaque mince ($0^m,09$ de diamètre et $0^m,002$ d'épaisseur), on chauffait comme ci-dessus un support en laiton (disque de $0^m,08$ de diamètre et de $0^m,008$ d'épaisseur) et non la plaque. Celle-ci était posée sur le support chaud remis dans l'appareil; on attendait un temps suffisant pour qu'elle fût en équilibre de température avec le support. Celui-ci était percé, suivant un rayon, d'un trou cylindrique permettant de loger le réservoir d'un thermo-

---

(1) Une expérience faite avec l'électromètre capillaire me montre que pour une différence de 80° environ entre les soudures la force électromotrice d'un couple laiton-cuivre était de $\frac{1}{10000}$ de Daniell.

mètre, destiné à donner la température du support et de la plaque qui le recouvrait.

Les expériences de mesure se faisaient à la façon ordinaire, en ayant soin de tenir écarté le plateau supérieur, dans l'intervalle des mesures, pour le laisser à la température ambiante. Quelquefois, pourtant, j'ai laissé à dessein les plateaux rapprochés.

La chaîne métallique qui réunit les deux plateaux (compensateur, supports, fils de communication, etc.) présentait par cette disposition des contacts entre métaux différents à diverses températures. Des forces électromotrices thermo-électriques venaient par là s'ajouter à la force électromotrice de compensation. Mais les forces thermo-électriques ne peuvent produire que des variations de potentiel au-dessous des erreurs d'observation [1]; il n'y a donc pas lieu de s'en préoccuper.

III. — Expériences.

1° *Cuivre.* — Les deux plateaux de l'appareil n° 1 sont en cuivre et de même diamètre ($0^{m},15$).

La différence de potentiel, mesurée tous les deux étant froids, est nulle :

$$0^{d},000.$$

Je chauffe par le procédé n° 1 le plateau inférieur, vers 70° environ (température appréciée non mesurée), il devient plus positif :

$$+\,0^{d},025.$$

Trois minutes après, les plateaux laissés écartés l'un de l'autre :

$$+\,0^{d},025.$$

---

[1] Une expérience faite avec l'électromètre capillaire me montra que, pour une différence de 80° environ entre les soudures, la force électromotrice d'un couple laiton-cuivre était $\frac{1}{10000}$ de Daniell.

Huit minutes après, les plateaux étant rapprochés et leurs températures étant moins différentes :

	d
8^m	+ 0,015
18^m	+ 0,005
28^m	+ 0,003
45^m	0,000
$1^h 15^m$	0,000

Les deux plateaux sont à la température ambiante.

Ainsi une élévation de température a rendu le cuivre plus *positif*.

Cette expérience avait été précédée de sept autres toutes semblables et qui ont toutes donné le même résultat.

Deux autres expériences faites avec un disque mince (0^m,002 d'épaisseur) en cuivre, chauffé par le procédé n° 3, ont aussi donné le même résultat.

2° *Zinc*. — Pour ce métal, des expériences croisées ont été nécessaires pour séparer l'action de la variation de température même de l'action d'effets étrangers, tels qu'un changement dans l'état d'écrouissage de la surface ou une altération chimique.

Un disque de zinc (0^m,09 de diamètre, 0^m,008 d'épaisseur) a été nettoyé au tripoli et à l'alcool absolu, trois ou quatre heures auparavant.

Placé devant un plateau de cuivre (0^m,15 de diamètre), il donne

$$0^l,530.$$

Il est chauffé par le procédé n° 2, vers 50° environ (température estimée, non mesurée) :

Immédiatement après....	Nombre supérieur au suivant.
5^m	0^l,350
10^m	0^l,327
15^m	0^l,315
20^m	0^l,309
25^m	0^l,302

Au bout de ces vingt-cinq minutes, le plateau est encore tiède (30° environ); il est chauffé de nouveau vers 50° :

m	l
0	0,312
5	0,302
15	0,294

Le plateau est de nouveau chauffé :

m	l
0	0,294
10	0,287
20	0,274

Le plateau est de nouveau chauffé :

0^m	$0^l,290$
15^m	$0^l,264$

Le plateau est de nouveau chauffé :

0^m	$0^l,290$
10	$0^l,270$

Il est évident, d'après ces nombres, que deux phénomènes se trouvent superposés : 1° un changement d'état de la surface tendant à faire baisser les nombres dans les deux premières séries, et ne se faisant plus sentir dans les trois dernières; 2° un effet propre à la variation de température, rendant le zinc plus positif quand il est plus chaud.

L'altération permanente considérable qu'a subie la surface ($0^l,530$ à $0^l,270$) est due en partie à une sorte de recuit, en partie probablement à une altération chimique, mais invisible, car le plateau a sa surface aussi nette après l'expérience qu'auparavant.

Après la dernière série, j'ai eu la précaution de refaire toutes les manipulations exigées pour l'echauffement du plateau, sauf l'échauffement lui-même, en laissant le plateau de zinc aussi longtemps au-dessus du bec de Bunsen

(non allumé) que dans les précédentes expériences. Cette manipulation n'a pas fait varier les nombres. Je crois très utile de refaire les expériences de ce genre *à blanc :* on découvre parfois ainsi des causes d'erreur qui échapperaient sans cela.

3° *Fer.* — Une plaque de fer de $0^m,09$ de diamètre et de $0^m,002$ d'épaisseur est chauffée en la posant sur le support chaud (procédé n° 3). La température du support mesurée est 45°; dix à douze minutes après avoir posé la plaque, je commence les observations; le plateau supérieur est en cuivre ($0^m,15$ de diamètre) :

		Temps écoulé entre les observations.
38°	+ 0v,068	
		10m
30	0,059	
		10
26	0,052	
		10
21,5	0,046	
		10
19,5	0,042	
		10
18	0,038	

Le fer devient plus négatif en se refroidissant, plus positif par conséquent en s'échauffant; il se comporte comme le cuivre et le zinc. Il serait imprudent de tirer de l'expérience précédente un coefficient de variation avec la température, à cause des altérations permanentes qui peuvent se produire pendant la durée du refroidissement; je dois pourtant ajouter que le plateau, ayant été nettoyé assez longtemps avant l'expérience, donnait des nombres à peu près constants avant qu'on eût élevé la température.

Trois autres séries d'expériences ont été faites de la même façon et ont donné le même résultat.

Quelques autres métaux ont encore été étudiés au point de vue de leur variation de propriétés électriques avec la température, mais les expériences n'ont pas été assez nombreuses ou les résultats n'ont pas été assez nets pour que

j'ose les publier. Il semble pourtant résulter des expériences faites sur le laiton doré que l'or, contrairement aux métaux que nous venons d'étudier, devient plus négatif par l'échauffement, plus positif par le refroidissement. Cela est tout à fait d'accord avec l'observation suivante, répétée un grand nombre de fois : quand on lave à l'alcool le laiton doré, en faisant évaporer une assez grande quantité de liquide à sa surface pour la refroidir notablement, il devient plus positif que si on l'avait frotté avec un linge sec, tandis qu'une faible couche d'alcool évaporée à sa surface ou bien le dépôt de buée produit sur le métal par l'haleine, étant évaporé, laisse celui-ci dans le même état qu'auparavant, ce qui exclut toute idée d'une influence directe de la présence de la vapeur d'alcool ou d'eau dans le phénomène.

CHAPITRE IV.

INFLUENCE DES GAZ.

I. — Exposé du phénomène.

Les gaz qui entourent les plateaux ont-ils une influence sur les mesures électroscopiques? *A priori*, c'est possible, et pour deux raisons différentes.

En premier lieu, les couches électriques qui recouvrent les métaux au contact, et dont les mesures électroscopiques donnent directement la différence de potentiel, peuvent, comme nous l'avons vu (Introduction), ne pas être sur les métaux eux-mêmes, mais bien dans la couche gazeuse adhérente à ces métaux ; dès lors, la différence de potentiel mesurée peut dépendre de la nature de cette couche gazeuse.

En second lieu, même dans le cas où les mesures électroscopiques donneraient exactement la différence de potentiel des métaux en contact, comme ceux-ci absorbent des gaz, leur nature doit dépendre de l'atmosphère gazeuse

qui les environne. Il est clair, pour prendre un exemple bien saillant, que le palladium s'hydrogénant dans une atmosphère d'hydrogène se comportera autrement que du palladium pur.

Or, jusqu'ici aucune expérience n'a été tentée pour montrer l'influence des gaz entourant les plateaux. On ne peut considérer comme telles, en effet, les expériences de Pfaff (Ire Partie, p. 8). Ces expériences sont excellentes pour prouver l'existence d'une différence de potentiel entre les métaux au contact et répondre aux objections de de la Rive; mais, dans ces expériences, les plateaux avaient leurs faces en regard recouvertes d'un vernis et par là même soustraites à l'influence du gaz qui les entoure. Les faces postérieures des plateaux seules y étaient exposées : or ces faces ne peuvent jouer aucun rôle dans le phénomène étudié.

J'en dirai autant des expériences de M. Exner, faites avec des plateaux paraffinés sur les faces en regard.

Quant aux expériences de M. Brown, qui a employé des plateaux non vernis, les gaz substitués à l'air étant l'acide sulfhydrique ou l'acide chlorhydrique, les métaux étaient immédiatement attaqués et leur surface dénaturée par une action chimique. Nous avons vu (IIIe Partie, chap. II) qu'un métal dont la surface est chimiquement altérée se comporte comme un tout autre métal, même dans le même gaz. Ces expériences sont évidemment trop complexes pour répondre au but proposé.

Au surplus, il est fort probable que, si quelques-uns des auteurs précédents avaient tenté les expériences que j'ai faites au sujet des gaz, ils auraient trouvé des résultats négatifs ; les faibles variations produites par le changement des propriétés du gaz, que j'ai pu mettre nettement en évidence, grâce à la précision des mesures, sont au-dessous des erreurs expérimentales de leurs méthodes ou à peine supérieures dans les cas les plus favorables.

J'ai décrit (IIe Partie, IV) les appareils qui m'ont servi dans ce genre de recherches. Les métaux employés dans la plupart des expériences ont été deux plateaux de $0^m,15$ de diamètre, l'un en cuivre, l'autre en zinc; les gaz ont été l'air sec et l'air humide, l'oxygène sec, l'azote sec, l'hydrogène sec et pur, l'acide carbonique sec et pur.

Ces gaz ont été étudiés sous différentes pressions.

II. — Influence de la pression de l'air environnant les plateaux.

L'air qui entoure les deux plateaux de zinc et de cuivre est raréfié (les plateaux avaient été nettoyés trois jours auparavant):

Pression en mercure.	Différence de potentiel entre les couches électriques qui recouvrent les deux plateaux.
$0^m,04$	$0^l,382$

Je laisse rentrer l'air dans la cloche, et immédiatement après je trouve une différence de potentiel plus faible:

$0^m,76$	$0^l,362$

Je mesure quelques instants après la différence de potentiel; elle a encore un peu baissé:

$0^m,76$	$0^l,358$

L'air est de nouveau raréfié, la différence de potentiel augmente:

$0^m,04$	$0^l,372$

Je fais jouer de nouveau et pendant assez longtemps à cause de la grande capacité de la cloche) la machine pneumatique; la différence de potentiel augmente encore:

$0^m,03$	$0^l,377$

Je continue à faire jouer la machine (pour réparer l'effet de la rentrée de l'air, la cloche ne tenant pas absolument le vide) :

Pression en mercure.	Différence de potentiel entre les couches électriques qui recouvrent les deux plateaux.
$0^m,03$	$0^l,377$

Je laisse rentrer l'air; tout de suite après la différence de potentiel a diminué :

$0^m,76$ .... $0^l,365$

Quelques instants après elle a encore baissé :

$0^m,76$ .... $0^l,357$

Quelques instants après :

$0^m,76$ .... $0^l,353$

L'air est de nouveau raréfié; la cloche tenant un peu moins bien la pression ne descend qu'à $0^m,07$; la différence de potentiel augmente, et immédiatement après :

$0^m,07$ .... $0^l,367$

Après avoir fait jouer pendant quelque temps la machine pneumatique pour maintenir la même pression :

$0^m,07$ .... $0^l,372$

Je laisse rentrer de l'air, et quelques instants après :

$0^m,76$ .... $0^l,354$

Cette succession d'expériences croisées montre de la façon la plus évidente :

1° Que la raréfaction du gaz *augmente* d'une quantité très nette la différence de potentiel entre les couches électriques qui recouvrent les deux métaux au contact;

2° Que l'augmentation de pression produit l'effet exactement inverse;

3° Que les variations de la différence de potentiel sont *en retard* sur les variations de la pression, car, après avoir raréfié, si l'on maintient la même pression, les nombres augmentent encore, et de même, après avoir rétabli la pression normale, les nombres baissent encore pendant quelque temps;

4° Que la variation de la différence de potentiel est une fraction minine de la différence de potentiel totale entre les deux métaux.

Ajoutons que six autres séries d'expériences, dont quelques-unes ont été faites avec des métaux fraîchement nettoyés, ou même avec d'autres plateaux, ont donné des résultats absolument conformes à ceux de la série précédente, à cela près que la variation de la différence de potentiel avec la pression varie elle-même un peu suivant l'état des surfaces métalliques; il n'est pas étonnant, du reste, que l'état des surfaces, qui a une si grande influence sur la valeur totale de la différence de potentiel, en ait une aussi sur ses variations.

Dans quelques-unes de ces expériences, on a fait rentrer dans la cloche de l'air dépouillé de son acide carbonique par la potasse et de sa vapeur d'eau par la ponce sulfurique.

L'air desséché s'est comporté exactement comme l'air ordinaire.

Nous allons voir du reste que, à la grandeur près, les autres gaz étudiés donnent les mêmes résultats.

III. — Influence de la pression de l'oxygène.

De tous les gaz étudiés, c'est l'oxygène qui, par le changement de pression, a donné lieu aux plus grandes variations dans la différence de potentiel des couches élec-

triques recouvrant les métaux au contact. Ces variations, un peu plus grandes que dans le cas de l'air, suivent les mêmes lois : *La différence de potentiel est une fonction de la pression quand l'équilibre est atteint, mais celui-ci n'a lieu que quelque temps après que la pression est devenue fixe.*

J'ai pu, avec ce gaz, tracer une courbe qui représente la variation de différence de potentiel suivant la variation de pression. Trois séries d'expériences ont été faites dans ce but. Dans les deux dernières, un réglage très soigné de la distance des plateaux a permis de faire les mesures avec l'extrême précision de $\frac{1}{2000}$ de Latimer-Clark.

L'oxygène qui a servi à ces expériences a été préparé par le chlorate de potasse et renfermé dans un gazomètre. Le gaz préparé ainsi a généralement une odeur rappelant celle des composés oxygénés du chlore ; j'ai eu soin de le faire passer, avant son entrée dans la cloche, à travers un tube à potasse, pour le débarrasser du chlore ou des corps acides qu'il pouvait contenir, et à travers deux tubes à ponce sulfurique, pour le dessécher.

Comme je voulais avoir une très grande précision dans ces expériences, j'ai toujours fait, dans chaque cas, plusieurs déterminations, en changeant, à l'aide d'un commutateur, le pôle de la pile qui restait en communication avec l'électro-aimant (opérant la séparation des plateaux) quand le circuit est ouvert, conformément à ce qui a été dit (IIe Partie, IV).

En prenant la moyenne des nombres très peu différents obtenus dans chaque position du commutateur, on corrigeait les petites erreurs dues à la variation de la charge statique de l'électro-aimant au moment de la fermeture du circuit.

Je vais rapporter *in extenso* la deuxième série d'expériences, qui est la plus complète des trois.

Les plateaux, maintenus dans l'air sec sous pression nor-

male depuis plusieurs jours, donnent les nombres suivants :

Air sec.

Pression.	1re position du commutateur.	2e position du commutateur.
$0^m,770$	$0^l,5215$	$0^l,5230$
	$0^l,5205$	$0^l,5230$
Moyenne....	$0^l,5220$	

Je raréfie l'air :

Pression.	1re position du commutateur.	2e position du commutateur.
$0^m,040$	$0^l,5270$	$0^l,5280$
Moyenne....	$0^l,5275$	

Je continue à faire jouer la machine pneumatique pendant quelque temps :

Pression.	1re position du commutateur.	2e position du commutateur.
$0^m,030$	$0^l,5300$	$0^l,5300$
Moyenne...	$0^l,5300$	

La raréfaction de l'air a produit ici une augmentation de $0^l,0080$.

Je laisse rentrer de l'oxygène pur et sec jusqu'à la pression $0^m,121$:

Oxygène sec.

Pression.	1re position du commutateur.	2e position du commutateur.
$0^m,121$	$0^l,5270$	$0^l,5265$
	$0^l,5265$	»
	$0^l,5260$	$0^l,5265$
Moyenne...	$0^l,5265$	

Je laisse de nouveau rentrer de l'oxygène, et, chaque fois que je fais cette manœuvre, j'ai soin d'agiter le plateau mo-

bile (à l'aide de l'électro-aimant et de l'interrupteur); j'ai remarqué que l'équilibre s'établit plus rapidement ainsi; les nombres arrivent plus vite à ne plus varier avec le temps :

Pression.	1re position du commutateur.	2e position du commutateur.
	»	$0^l,5230$
$0^m,209$.........	$0^l,5220$	$0^l,5230$
	$0^l,5220$	»
Moyenne....	$0^l,5225$	

Je fais rentrer de l'oxygène :

Pression.	1re position du commutateur.	2e position du commutateur.
$0^m,303$.........	$0^l,5195$	$0^l,5185$
	$0^l,5185$	$0^l,5185$
Moyenne.....	$0^l,5185$	

Je laisse rentrer de l'oxygène :

Pression.	1re position du commutateur.	2e position du commutateur.
$0^l,404$.........	$0^l,5160$	$0^l,5165$
	$0^l,5160$	$0^l,5160$
Moyenne....	$0^l,5160$	

Je laisse rentrer de l'oxygène :

Pression.	1re position du commutateur.	2e position du commutateur.
$0^m,492$.........	$0^l,5145$	$0^l,5140$
	»	$0^l,5140$
Moyenne....	$0^l.5140$	

Je laisse rentrer de l'oxygène :

Pression.	1re position du commutateur.	2e position du commutateur.
$0^m,615$.........	$0^l,5125$	$0^l,5125$
Moyenne....	$0^l,5125$	

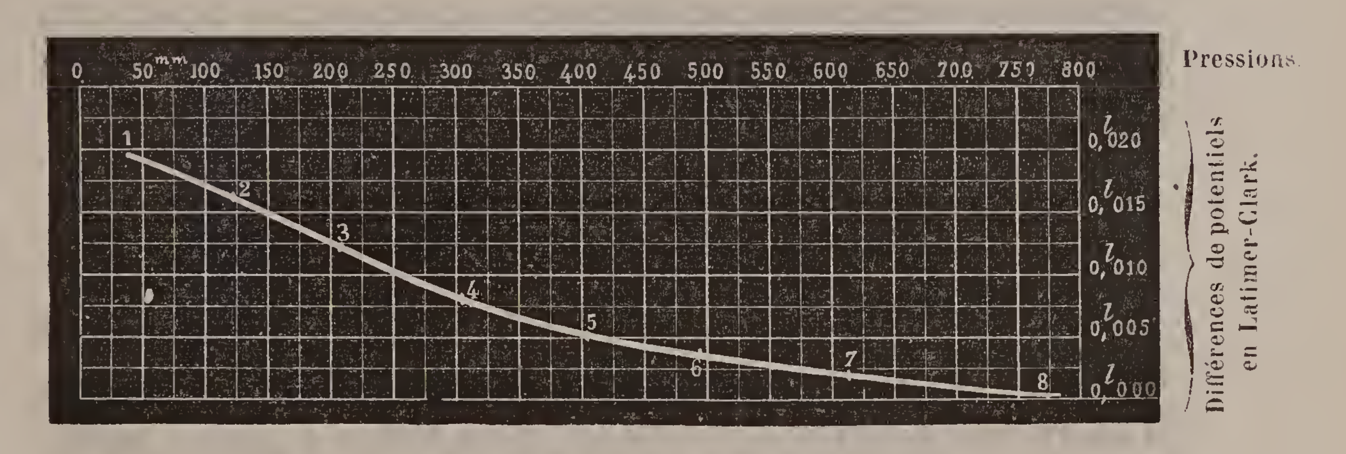
Enfin, je laisse rentrer l'oxygène sous la pression normale :

Pression.	1re position du commutateur.	2e position du commutateur.
$0^m,770$........	$0^l,5105$	$0^l,5100$
	$0^l,5105$	"
Moyenne....	$0^l,5105$	

On voit avec quelle régularité les nombres diminuent quand la pression de l'oxygène augmente.

Si l'on porte les pressions en abscisses et les moyennes correspondantes *diminuées de la constante* $0^l,5105$ en ordonnées, on obtient la courbe suivante, qui donne la loi de la variation.

Fig. 8.



On remarquera que dans la première observation, correspondant à la pression $0^m,030$, c'est de l'air raréfié et non de l'oxygène raréfié qui entoure les plateaux ; mais je me suis assuré que, sous une pression de quelques centimètres de mercure, l'air, l'oxygène et même les autres gaz donnent les mêmes nombres.

Nous avons vu dans le Chapitre II que la différence de potentiel des couches électriques des deux métaux (zinc et cuivre) au contact diminue assez rapidement quand les plateaux sont récemment nettoyés par suite d'une modification spontanée des surfaces métalliques. Pour éviter que

ce dernier effet ne vienne à masquer celui qui est dû à la variation de pression du gaz, je n'ai employé dans ces expériences que des métaux nettoyés depuis assez longtemps pour ne plus varier sensiblement d'eux-mêmes [1]. Les surfaces métalliques étaient du reste aussi brillantes qu'au moment où elles venaient d'ête nettoyées.

Les deux autres séries d'expériences, à l'inverse de la précédente, ont été faites en partant de l'oxygène sous pression normale et en le raréfiant de plus en plus : les nombres se sont régulièrement élevés. Les trois séries d'expériences ont donné des résultats conformes et des courbes semblables ; pourtant, dans la troisième série les variations sont moins grandes que dans les deux premières ; les plateaux avaient été nettoyés trois jours auparavant, et, en valeur absolue, les nombres étaient notablement supérieurs à ceux des expériences précédentes ($0^{l},62$ au lieu de $0^{l},52$), ce qui indique que les surfaces métalliques n'étaient pas dans le même état.

IV. — Azote.

Une seule expérience a été faite avec l'azote. Ce gaz a été préparé par le cuivre et renfermé dans un gazomètre ; il traversait un tube à potasse et deux tubes à ponce sulfurique avant de se rendre dans la cloche.

La cloche étant pleine d'air :

$0^{m},760$ .... $0^{l},5665$

Je raréfie l'air de la cloche :

$0^{m},100$ .... $0^{l},5700$

---

[1] Entre la première et la deuxième série il s'est écoulé six jours, et pendant ce temps les plateaux placés dans l'air sec, sous pression normale, n'ont varié que bien peu, car la diminution entre les nombres en six jours n'a été que de $0^{l},020$.

Au bout de quelques instants :

0m, 100 .... 0l,5715

(toujours le même phénomène).

Je raréfie de nouveau:

0m, 045 .... 0l,5725

Je laisse rentrer de l'*azote :*

0m, 760 .... 0l,5635

Ainsi l'azote produit sensiblement le même effet que l'air autour des plateaux. Si le nombre observé (0l,5635) après la rentrée de l'azote est un peu plus faible que le nombre (0l,5665) du début de l'expérience, cela tient en grande partie à une modification lente de la surface des métaux, qui, dans *les mêmes conditions,* faisait lentement baisser les nombres avec le temps.

V. — Hydrogène.

Ce gaz était préparé par le zinc et l'acide chlorhydrique, à l'aide d'un appareil continu. Au sortir de l'appareil, il passait dans un flacon contenant une dissolution de potasse caustique, pour le débarrasser de l'acide chlorhydrique entraîné, et après dans un flacon laveur plus petit, contenant une dissolution d'azotate d'argent qui ne se troublait pas, indiquant que le gaz ne renfermait plus d'acide chlorhydrique. L'hydrogène traversait ensuite la série des tubes épurateurs employés par M. Dumas dans la synthèse de l'eau ; enfin, deux tubes à ponce sulfurique le desséchaient avant son entrée dans la cloche.

Les expériences ont prouvé que l'hydrogène sous pression donne des nombres un peu plus grands encore que l'air raréfié, et notablement plus grands par conséquent que l'air sous pression ; la raréfaction de l'hydrogène paraît

faire moins varier les nombres que la raréfaction des autres gaz ([1]).

Voici une des séries d'expériences.

La cloche étant remplie par de l'air sec sous pression faible :

$0^m,043$ .... $0^l,475$

Quelques instants après :

$0^m,043$ .... $0^l,476$

On laisse rentrer de l'hydrogène :

$0^m,760$ .... $0^l,479$

Quelques instants après :

$0^m,760$ .... $0^l,480$

Un quart d'heure après :

$0^m,760$ .... $0^l,481$

Plus longtemps après :

$0^m,760$ .... $0^l,484$

Plus tard :

$0^m,760$ .... $0^l,490$

De nouveau :

$0^m,760$ .... $0^l,490$

A ce moment on raréfie l'hydrogène assez rapidement ([2]) :

$0^m,100$ .... $0^l,495$

([1]) Je n'ose pas être trop affirmatif sur ce dernier point, parce qu'il suffirait qu'un peu d'air rentrât dans la cloche pendant qu'on diminue la pression de l'hydrogène pour masquer par sa présence, qui tend à faire baisser les nombres, l'effet de la raréfaction de l'hydrogène.

([2]) Le vide se fait bien plus rapidement sur l'hydrogène que sur les autres gaz.

On laisse rentrer de l'air :

Hydrogène...........	$0^m,100$	$0^l,475$
Air.................	$0^m,660$	
Pression totale....	$0^m,760$	

Cette série montre :

1° Que l'hydrogène sous pression ajouté à l'air raréfié augmente un peu les nombres (au lieu de les faire baisser comme les autres gaz étudiés) ;

2° Qu'avec le temps les nombres continuent à croître régulièrement, indiquant ainsi que l'hydrogène modifie lentement la surface des métaux ;

3° Que la raréfaction du gaz augmente peu les nombres ;

4° Que l'air sous pression ajouté à l'hydrogène raréfié fait très notablement baisser les nombres de $0^l,495$ à $0^l,475$.

Du reste, comme ce dernier ($0^l,475$) a été pris immédiatement après la rentrée de l'air, il est certainement plus élevé, d'après ce qui a été établi par les expériences sur l'air, que s'il avait été pris plus tard.

Deux autres séries d'expériences ont donné des résultats analogues.

VI. — Acide carbonique.

Ce gaz a été préparé par le marbre et l'acide chlorhydrique, dans un appareil continu. Il passait d'abord dans un flacon laveur contenant du bicarbonate de potasse destiné à arrêter l'acide chlorhydrique, de là dans une dissolution d'azotate d'argent pour vérifier si tout l'acide chlorhydrique avait été retenu, et enfin dans deux tubes à ponce sulfurique pour le dessécher.

Voici une série d'expériences sur ce gaz.

Le vide est fait sur l'air :

$0^m,060$ .... $0^l,502$

Je laisse rentrer de l'*air sec* et privé d'*acide carbonique* :

0m,760 . . . . 0l,494

Quelques instants après :

0m,760 . . . . 0l,491

(toujours le même phénomène).

Le vide est fait de nouveau sur l'air :

0m,060 . . . . 0l,500

Après avoir encore un peu raréfié l'air :

0m,030 . . . . 0l,502

Un quart d'heure après :

0m,035 . . . . 0l,504

Un quart d'heure plus tard :

0m,035 . . . . 0l,508

(la variation avec le temps est des plus nettes).

Je laisse rentrer de l'acide carbonique :

0m,760 . . . . 0l,497

Un quart d'heure après :

0m,760 . . . . 0l,497

Un instant après :

0m,760 . . . . 0l,498

Le vide est fait sur l'acide carbonique, et peu de temps après :

0m,043 . . . . 0l,506
0m,043 . . . . 0l,507

Le lendemain, les plateaux ayant été laissés dans l'acide carbonique raréfié, je trouve :

$0^{m},075$ .... $0^{l},503$

Je laisse rentrer de l'hydrogène dans la cloche :

$0^{m},760$ .... $0^{l},504$

Cette série montre que :

1° La diminution de pression de l'acide carbonique augmente la différence de potentiel des couches électriques (comme pour les autres gaz) ;

2° La variation est un peu plus faible que pour l'air ;

3° L'acide carbonique raréfié donne les mêmes nombres que l'air raréfié et que l'hydrogène sous pression ;

4° L'acide carbonique sous pression donne des nombres un peu plus forts que l'air sous pression.

Deux autres séries d'expériences ont donné des résultats concordants.

VII. — Résumé des expériences sur les gaz.

Les conclusions des recherches rapportées dans ce Chapitre sont les suivantes :

1° La nature et surtout la pression du gaz ont une influence très nette sur la différence de potentiel des couches électriques recouvrant la surface des métaux réunis métalliquement.

2° Ces variations sont très faibles, par rapport à la différence de potentiel totale.

3° Dans le cas du cuivre et du zinc et pour tous les gaz étudiés, quand la pression *diminue*, la différence de potentiel *augmente ;* et réciproquement, quand la pression *augmente,* la différence de potentiel *diminue.* La variation la plus accentuée s'observe avec l'oxygène, la moins accentuée avec l'hydrogène.

4° Ces variations dans la différence de potentiel sont

toujours *en retard* sur les changements de pression. Elles ne paraissent donc pas dépendre directement de celle-ci, mais bien des modifications qui en résultent dans la nature de la surface métallique, modifications qui mettent un certain temps à se produire.

5° Les différences de potentiel sont sensiblement les mêmes dans les divers gaz raréfiés. (Dans l'hydrogène raréfié, pourtant, les nombres sont un peu plus grands que pour les autres gaz sous la même pression, mais il est bien probable qu'en poussant plus loin la raréfaction de ceux-ci, on retrouverait les mêmes nombres que pour l'hydrogène.)

CHAPITRE V.

COMPARAISON DE LA FORCE ÉLECTROMOTRICE D'UN ÉLÉMENT A UN LIQUIDE AVEC LA DIFFÉRENCE DE POTENTIEL DES COUCHES ÉLECTRIQUES QUI RECOUVRENT DANS L'AIR LES DEUX MÉTAUX DE LA PILE MIS AU CONTACT.

I. — Historique de cette question.

Volta a admis, sans le prouver, que deux métaux sont amenés à la même tension (potentiel) quand ils communiquent par un liquide. Cette hypothèse a été regardée comme inexacte par beaucoup de physiciens, qui n'ont pourtant appuyé leur assertion d'aucune preuve expérimentale.

Sir W. Thomson [1] est le premier qui, à ma connaissance, ait fait une expérience directe à ce sujet. Il a montré que le zinc et le cuivre sont recouverts dans l'air de couches électriques au même potentiel quand ces métaux sont réunis par une goutte d'eau.

M. Clifton [2] a refait la même expérience par une méthode différant de celle de sir W. Thomson et beaucoup

---

[1] Fl. Jenkin, *Électr. and. magn.*, chap. II, § 22, p. 48 (fourth edition).

[1] R.-B. Clifton, *On the difference of potentiel produced by the con act of different substances* (*Proceed.*, t. XXVI, p. 299).

plus précise : le résultat a été le même. Je reprocherai à l'expérience de M. Clifton, très élégante du reste, le défaut d'identité entre le métal qui plonge dans l'eau et celui qui constitue la face du plateau condensateur. Avec un électromètre sensible, cette expérience doit présenter certaines irrégularités dues aux différences de potentiel inconnues entre les deux zincs ou même les deux cuivres, qu'on ne saurait amener exactement dans le même état superficiel (1).

II. — Méthode employée.

J'ai repris cette question par une autre méthode, en évitant l'inconvénient que je viens de signaler dans celle de M. Clifton, et en étendant les recherches à d'autres métaux que le cuivre et le zinc étudiés jusqu'alors.

La différence de potentiel des couches électriques qui recouvrent les surfaces de deux métaux en contact a été comparée à la force électromotrice d'une pile formée de ceux-ci et d'un liquide baignant les faces métalliques *elles-mêmes,* qui venaient de servir à la première détermination.

Cette méthode montre directement si la force électromotrice d'un élément à un liquide est égale ou non à la différence de potentiel apparente des deux métaux qui la constituent; elle conduit du reste au même but que celles de sir W. Thomson et de M. Clifton : si, en effet, la différence de potentiel apparente est la même que la force électromotrice de la pile, les deux métaux réunis par une goutte du liquide doivent être recouverts dans l'air de couches électriques au même potentiel, et réciproquement (2).

---

(1) Nous avons vu dans le Chapitre II les différences de potentiel, parfois considérables, qui peuvent exister entre deux métaux de même nature; ce dernier fait ayant échappé à M. Clifton, comme nous l'avons déjà dit, on conçoit qu'il n'ait vu aucun inconvénient dans l'emploi de sa méthode, fort ingénieuse du reste.

(2) La différence de potentiel apparente entre deux métaux a pour

III. — Marche d'une expérience.

On détermine la différence de potentiel apparente entre les faces de deux disques métalliques par la méthode ordinaire (appareil n° 1).

On dépose ensuite une goutte de liquide sur le plateau inférieur; on abaisse le plateau supérieur, qui, étant arrêté, par les vis calantes, à $0^{mm},1$ ou $0^{mm},2$ de la surface de l'autre, écrase la goutte liquide et l'étale sous forme d'une large et mince lame entre les deux métaux. Avant de faire cette opération, on avait changé les communications des plateaux, de telle sorte que ceux-ci sont convenablement reliés à l'appareil pour mesurer la force électromotrice de la pile ainsi constituée par la méthode décrite (IIe Partie, § III).

Mais ici une difficulté se présente : la force électromotrice d'un élément de pile à un liquide varie, et parfois avec une très grande rapidité, dans les instants qui suivent sa formation [1]. Tous les auteurs qui ont mesuré cette quantité par des méthodes suffisamment rapides ont pu constater ce phénomène, sur lequel M. Clifton [2] insiste tout particulièrement. Ce fait indique que les métaux sont

---

expression la plus générale

$$\mathcal{M}|\mathcal{M}' = I|M + M|M' + M'|I \quad (\textit{voir}\ \text{IV}^e\ \text{Partie, § I}), \tag{1}$$

et la force électromotrice d'une pile ε,

$$\varepsilon = M|M' + M'|L + L|M \quad (\textit{voir}\ \text{IV}^e\ \text{Partie, § V}). \tag{2}$$

En retranchant (2) de (1), on a

$$\mathcal{M}|\mathcal{M}' - \varepsilon = I|M + M|L + L|M' + M'|I. \tag{3}$$

Or, le second membre de cette égalité représente précisément la différence de potentiel des couches électriques qui recouvrent, dans l'isolant I, les métaux M et M' réunis par le liquide L. Cette différence est nulle si $\mathcal{M}|\mathcal{M}' = \varepsilon$, comme les expériences rapportées plus loin le prouvent.

[1] L'élément restant en circuit *ouvert*, bien entendu.

[2] *Loc. cit.*

superficiellement modifiés par le liquide qui les baigne, ce dont on peut s'assurer directement en mesurant leur différence de potentiel apparente dans l'air. Il convient donc de comparer la différence de potentiel des couches électriques qui recouvrent dans l'air les métaux au contact à la force électromotrice *initiale* de la pile, celle qui a lieu avant toute altération des surfaces métalliques. Or, il est difficile qu'il ne s'écoule pas au moins dix à quinze secondes entre la formation de la pile et la mesure de sa force électromotrice; dans cet intervalle si court, celle-ci varie souvent d'une quantité très sensible.

Le procédé qui, dès lors, a été employé consiste à faire une première mesure aussi vite que possible (huit à quinze secondes), après la formation de la pile, et de la faire suivre d'autres déterminations distantes de quinze en quinze secondes, ou même plus rapprochées [1]. On peut tracer ainsi une courbe des variations, si c'est nécessaire, et, en la prolongeant par *extrapolation* jusqu'au temps zéro, avoir, avec une erreur rentrant dans des limites connues, la force électromotrice initiale.

L'eau et surtout les dissolutions acides et salines donnent avec la plupart des métaux des variations tellement rapides pour la force électromotrice, que sa valeur initiale est trop incertaine; mais, en employant l'alcool absolu (du commerce) pour former le liquide de la pile [2], les variations sont assez lentes pour que la valeur initiale soit connue avec une précision suffisante; c'est la raison qui m'a fait employer ce liquide dans la plupart des expériences.

---

[1] Ces mesures rapides ne présentent aucune difficulté par la méthode employée, et elles s'effectuent avec une précision plus que suffisante.

[2] Je ferai remarquer que ce liquide, tout en étant fort isolant, se conduit pourtant comme un conducteur électrolytique : étendu sous forme d'une large lame très mince entre les deux plateaux, il donne une pile dont la force électromotrice n'est pas plus difficile à mesurer par les méthodes électrométriques que celle d'une pile ordinaire.

IV. — Résultats et loi.

Toutes les expériences ont conduit de la façon la plus nette à la loi suivante :

La force électromotrice d'un élément de pile formé par deux métaux et un liquide (alcool) a la même valeur que la différence de potentiel des couches électriques qui recouvrent dans l'air ces deux métaux au contact.

Il va sans dire que la loi ne s'applique qu'au cas où la surface du métal baignée par le liquide est *identique* à la surface baignée par l'air.

Toutes les expériences que j'ai faites sont venues confirmer cette loi ; elles ont porté sur les métaux suivants : or, cuivre, laiton, zinc, plomb, argent, antimoine. Le zinc a été étudié soit dans le cas d'une surface à peine écrouie (différence de potentiel apparente avec l'or, $0^{\text{v}},58$), soit dans le cas d'une surface fortement écrouie par l'émeri (différence de potentiel apparente avec l'or, $0^{\text{v}},70$) ; pour ces deux états si différents, la loi s'est parfaitement vérifiée.

Voici maintenant quelques exemples qui montreront le degré d'exactitude avec lequel la loi précédente est justifiée par l'expérience.

Premier exemple. — La différence de potentiel apparente a été déterminée dans l'air entre le plateau de laiton doré (celui des expériences du Chapitre II) et un plateau de laiton non doré à surface bien nette. L'or a été lavé à l'alcool trente-cinq minutes avant la première détermination, le laiton trois à quatre minutes avant :

	Différence de potentiel apparente.
h m	v
10.10	0,173
10.14	0,178
10.20	0,181

A ce moment je dépose une goutte d'alcool sur le plateau inférieur (laiton), j'abaisse le plateau supérieur et je prends la force électromotrice de la pile ainsi constituée :

Temps après formation de la pile (¹).	Force électromotrice mesurée.
m s	l
0.15.............	0,178
0.45.............	0,174
1.15.............	0,172

Sans qu'il soit besoin de tracer une courbe, on voit qu'au temps zéro la force électromotrice de la pile est égale à $0^l,181$, avec une erreur au plus égale à $0^l,002$.

La confirmation de la loi est aussi nette que possible.

Deuxième exemple. — Un plateau de plomb remplace le plateau de laiton de l'expérience précédente. Il a été nettoyé au tripoli deux heures auparavant, puis lavé à l'alcool ainsi que le plateau doré, une demi-heure environ avant la première détermination.

La valeur de leur différence de potentiel apparente dans l'air se montre constante.

	Différence de potentiel apparente.
h m	l
3.12.............	0,428
3.27.............	0,428

A ce moment on mouille avec de l'alcool le plomb. Tant que l'alcool n'est pas évaporé, les nombres observés

---

(¹) Ces temps, ainsi que les suivants, sont plutôt estimés que mesurés rigoureusement. A défaut d'un aide pour compter le temps, il m'aurait fallu un enregistreur mécanique. Mais la conclusion des expériences, telles qu'elles ont été faites, est si nette, qu'il m'a paru parfaitement inutile de les recommencer avec plus de précision dans l'évaluation des temps.

entre le plomb mouillé et l'or sont changés; dès qu'il a disparu, ils reviennent à la même valeur :

$$0^{l},428.$$

Cette expérience est recommencée plusieurs fois et donne le même résultat ([1]).

On dépose ensuite une forte goutte d'alcool sur le plomb; en abaissant le plateau supérieur, elle s'étale sous forme de lame entre les deux plateaux. La mesure de la force électromotrice de cette pile donne :

Temps après formation de la pile.	Force électromotrice mesurée.
m s	l
0. 8	0,420
0.25	0,405
0.50	0,397
1.20	0,392

Au temps zéro la force électromotrice ne peut différer de $0^{l},428$ que de quelques millièmes de Latimer-Clark.

Troisième exemple. — Vis-à-vis du plateau de laiton doré des expériences précédentes est placé un plateau d'antimoine plusieurs jours avant l'expérience rapportée ici. Ces métaux ne s'altérant que très lentement à l'air, la surface n'a pas été nettoyée depuis deux ou trois jours. La mesure de leur différence de potentiel apparente donne :

	Différence de potentiel apparente.
h m	l
9.40	0,344
9.45	0,344
9.50	0,341

([1]) Ce qui montre le peu d'influence qu'exerce une petite quantité d'alcool évaporée à la surface d'un métal.

Une pile est formée en mettant une goutte d'alcool entre les deux plateaux.

Environ huit secondes après la formation de la pile, la force électromotrice est trouvée plus grande que $0^{v},338$, et ensuite :

Temps après formation de la pile.	Force électromotrice mesurée.
$0^{m}.15^{s}$	$0^{v},332$
0.30	0,300
0,38	0,290
0.45	0,285

Au temps zéro la force électromotrice est extrêmement voisine de $0^{v},341$.

Tous les autres métaux étudiés ont donné des résultats analogues; aucune expérience n'est venue contredire la loi.

Pour l'eau ou les dissolutions acides et salines, l'altération des surfaces métalliques est trop rapide pour qu'on puisse la vérifier facilement. Pourtant une expérience que j'ai faite avec l'eau distillée entre le zinc et le laiton, ainsi que les expériences de sir W. Thomson et de M. Clifton pour le cuivre et le zinc, viennent encore la confirmer dans le cas de l'eau ([1]).

Je crois cette loi tout à fait générale, quel que soit le liquide employé. Si les piles formées de mêmes métaux, mais d'un liquide différent, ne présentent plus au bout de quelque temps la même force électromotrice, cela tient à ce que ces divers liquides altèrent différemment les surfaces métalliques; je crois même qu'à chaque instant la force électromotrice d'un élément à un liquide est égale sensiblement à la différence de potentiel apparente que l'on

---

([1]) Pendant l'impression de ce Mémoire, de nouvelles expériences ont été faites entre l'or et le cuivre en employant comme liquide de *l'eau distillée* et *une dissolution de phosphate de soude* : la loi s'est encore très nettement vérifiée.

obtiendrait si l'on effectuait la mesure entre les surfaces métalliques dans l'état plus ou moins altéré où elles se trouvent à ce moment même. Ce dernier point pourtant ne peut être admis qu'à titre de *probabilité*.

V. — Application de la loi.

La loi énoncée en tête du § IV, établie expérimentalement quand le liquide est l'alcool, peut servir à faire connaître la différence de potentiel apparente dans le cas d'un métal rare qu'on ne peut pas se procurer en plaque assez large pour la méthode directe. Il suffira de former avec une petite lame ou même un fil de ce métal une pile, dont le liquide sera l'alcool absolu. En prenant la force électromotrice initiale de cet élément suivant la marche indiquée plus haut, on aura la différence de potentiel apparente entre le métal rare et l'autre, l'or par exemple.

QUATRIÈME PARTIE.

Nous allons examiner dans cette dernière Partie les conséquences des expériences précédentes et les rapports que présente le phénomène que nous venons d'étudier expérimentalement avec les autres phénomènes électriques.

I. — Relation entre les différences de potentiel apparentes des métaux au contact et les différences vraies.

Nous avons déjà indiqué dans l'Introduction les raisons qui ne permettent pas d'affirmer que la quantité mesurée par les méthodes électroscopiques est la différence de potentiel même des deux conducteurs au contact : la couche d'électricité qui recouvre un de ces corps peut ne pas être au même potentiel que lui.

Désignons, suivant l'usage, par le symbole $A|B$ la diffé-

rence de potentiel entre deux conducteurs A et B [1]; désignons par le symbole $I|A$ la différence de potentiel entre la couche électrique et le conducteur A qu'elle recouvre quand ce conducteur est entouré de l'isolant I; cette quantité $I|A$ ne peut dépendre que de la nature de I et de A; enfin désignons par le symbole $\mathcal{A}|\mathcal{B}$ la différence de potentiel des couches électriques qui recouvrent les conducteurs A et B au contact, entourés par le même isolant I, c'est-à-dire la différence de potentiel apparente de A et de B, cette quantité même qui est donnée par les mesures électroscopiques; on a identiquement

$$(1)\quad \begin{cases} \mathcal{A}|\mathcal{B} = I|A + A|B + B|I \\ \text{et de même, pour des conducteurs C, D, ..., K, L,} \\ \mathcal{B}|\mathcal{C} = I|B + B|C + C|I, \\ \mathcal{C}|\mathcal{D} = I|C + C|D + D|I, \\ \dots\dots\dots\dots\dots, \\ \mathcal{K}|\mathcal{L} = I|K + K|L + L|I. \end{cases}$$

En ajoutant membre à membre ces égalités, on a

$$(2)\quad \begin{cases} \mathcal{A}|\mathcal{B} + \mathcal{B}|\mathcal{C} + \mathcal{C}|\mathcal{D} + \ldots + \mathcal{K}|\mathcal{L} \\ \quad = I|A + A|B + B|C + C|D + \ldots + K|L + L|I, \end{cases}$$

puisqu'on a identiquement

$$I|B + B|I = 0, \quad I|C + C|I = 0, \quad \ldots.$$

Le second membre de l'égalité (2) représente précisément la différence de potentiel des couches électriques qui recouvrent deux corps extrêmes A et L d'une chaîne formée des conducteurs A, B, C, ..., K, L, c'est-à-dire la différence de potentiel *apparente* des deux extrémités de la chaîne; l'égalité (2) peut s'énoncer ainsi :

La différence de potentiel apparente (donnée par les

---

[1] $A|B$ sera positif si le potentiel de B est plus élevé que celui de A, négatif dans le cas contraire, de façon qu'on a identiquement

$$A|B = -B|A.$$

mesures électroscopiques) *des deux extrémités d'une chaîne conductrice égale la somme algébrique des différences de potentiel apparentes des divers conducteurs au contact.*

Proposition évidente pour les différences vraies.

Si les conducteurs A et L de la chaîne sont identiques, on a

$$I|A + A|L = I|A + A|I = 0;$$

l'égalité (2) devient

$$(3) \qquad \left\{ \begin{aligned} &\mathcal{A}|\mathcal{B} + \mathcal{B}|\mathcal{C} + \mathcal{C}|\mathcal{D} + \ldots + \mathcal{K}|\mathcal{A} \\ &\quad = A|B + B|C + C|D + \ldots + K|A, \end{aligned} \right.$$

ce qui s'énonce ainsi :

La différence de potentiel de deux conducteurs identiques qui forment les extrémités d'une chaîne s'obtient aussi bien en faisant la somme algébrique des différences de potentiel apparentes qu'en employant les différences de potentiel vraies.

Une pile est une chaîne composée de métaux et de liquides; la différence de potentiel de ses deux électrodes, formées de métaux identiques, en circuit ouvert, mesure sa force électromotrice et peut s'obtenir en faisant la somme des différences de potentiel apparentes des divers conducteurs au contact. C'est ce que M. Clifton [1] a vérifié expérimentalement.

Si A, B, C, ..., K, L sont des métaux ou des corps obéissant à la loi des tensions, on a

$$A|B + B|C + C|D + \ldots + K|L = A|L,$$

et l'égalité (2) devient

$$(4) \qquad \left\{ \begin{aligned} &\mathcal{A}|\mathcal{B} + \mathcal{B}|\mathcal{C} + \mathcal{C}|\mathcal{D} + \ldots + \mathcal{K}|\mathcal{L} \\ &\quad = I|A + A|L + L|I = \mathcal{A}|\mathcal{L}. \end{aligned} \right.$$

---

[1] *Loc. cit.*

Les différences de potentiel apparentes obéissent à la loi des tensions comme les différences vraies.

En définitive, les propositions précédentes montrent que la différence de potentiel apparente, cette quantité bien définie donnée par les mesures électroscopiques, qu'elle soit identique ou non avec la différence réelle, rendra les mêmes services dans la pratique.

II. — La différence de potentiel apparente de deux métaux au contact prouve-t-elle l'existence d'une différence de potentiel réelle entre ceux-ci?

En toute rigueur, non; mais l'ensemble des expériences électroscopiques rend *extrêmement probable* non seulement l'existence d'une différence de potentiel entre deux métaux au contact, mais encore que cette quantité est très sensiblement mesurée par la différence apparente.

En effet, les expériences du Chapitre IV (IIIe Partie) nous ont montré que la mesure de celle-ci est très peu affectée par un changement dans la pression ou la nature du gaz isolant; que les faibles variations observées, toujours en retard sur le changement du milieu, doivent être attribuées à une action secondaire, une légère modification des surfaces métalliques; que, si celles-ci restaient identiques, les nombres observés resteraient exactement les mêmes selon toute probabilité.

D'un autre côté, nous avons vu (Chap. V) que la force électromotrice d'une pile, ou, plus directement, la différence de potentiel E entre ses deux électrodes, terminées par des métaux identiques M, est mesurée par le même nombre que la différence de potentiel apparente des métaux A et B qui la constituent, avant que le liquide L ait eu le temps d'altérer les surfaces métalliques. Or on a identiquement

$$E = M|A + A|L + L|B + B|M,$$

et, en vertu de la loi des tensions,

$$M|A + B|M = B|M + M|A = B|A,$$

d'où

$$(1) \qquad E = L|B + B|A + A|L,$$

tandis que la différence de potentiel apparente $\mathcal{B}|\mathcal{A}$ entre B et A, dans le milieu isolant I, est donnée par

$$(2) \qquad \mathcal{B}|\mathcal{A} = I|B + B|A + A|I.$$

Ainsi, quel que soit l'isolant I et quel que soit le liquide L, les expressions (1) et (2) ont la même valeur, pourvu que B et A soient les mêmes, et changent au contraire du tout au tout avec B ou A : n'est-il pas *bien probable*, d'après cela, que la valeur commune à toutes ces expressions est précisément la valeur de B|A, le seul terme qui leur soit commun ?

Je le répète, ce n'est pas là une démonstration rigoureuse ; mais il est bien vraisemblable que la différence de potentiel apparente donnée par les mesures électroscopiques ou que la mesure de la force électromotrice d'une pile à un liquide au moment de sa formation représente à très peu près la différence de potentiel vraie entre les deux métaux.

III. — Des objections théoriques faites a l'existence d'une différence de potentiel entre deux métaux au contact et en équilibre électrique.

Plusieurs physiciens regardent comme impossible une différence de potentiel entre deux métaux au contact et en équilibre électrique, et cela parce qu'*on ne peut de rien créer quelque chose*.

Il est aisé de voir que le fait d'une inégalité de potentiel entre deux métaux au contact n'a rien de contraire à ce vieil adage : en faisant toucher deux métaux ou en les séparant on ne crée pas de l'électricité, on la déplace sim-

plement; on ne crée pas non plus de l'énergie électrique, du moins sans une dépense de travail équivalente.

Des objections de ce genre reviennent à dire qu'on ne peut formuler aucune hypothèse pour rendre compte de l'électricité de contact des métaux, respectant les principes fondamentaux de la théorie mécanique de la chaleur. Or, Helmholtz [1], en reprenant et précisant l'hypothèse de Volta, explique de la façon la plus satisfaisante l'inégalité de potentiel au contact, et Clausius [2], en la modifiant un peu, lui permet d'expliquer les effets thermo-électriques et le phénomène Peltier.

Ces deux grands noms me dispensent d'ajouter que ces théories tiennent compte des principes fondamentaux de la Thermodynamique.

IV. — Le phénomène Peltier ne peut servir a faire connaitre la différence de potentiel des métaux au contact.

Beaucoup de physiciens donnent l'interprétation suivante du phénomène Peltier :

« Deux métaux A et B au contact sont à des potentiels inégaux V et V′ ($V' - V = A|B$); dès lors une quantité m d'électricité, en traversant le contact, subira de la part des forces électriques un travail égal à $m(V' - V)$. Ce travail se convertit en chaleur dans le voisinage du contact : *de là provient le phénomène calorifique observé.* Si q est la quantité de chaleur produite (ou détruite, cas où q est négatif), on a

$$eq = (V - V')m,$$

e étant l'équivalent mécanique de la chaleur; il y aura de la chaleur créée, si $V > V'$, de la chaleur détruite dans le cas contraire. »

---

[1] *Die Erhaltung der Kraft*, p. 47.

[2] *Die mechanische Behandlung der Electricität*, chap. VII, §§ II et III (*voir* la note du paragraphe suivant).

Un moyen de mesure de $(V - V')$ résulterait immédiatement de cette explication, car, si Q est la quantité de chaleur produite dans l'unité de temps par un courant d'intensité I, on aurait

$$V - V' = \frac{cQ}{I}.$$

C'est ce qu'ont cru pouvoir faire quelques physiciens.

Malheureusement, l'interprétation du phénomène Peltier, qui sert de base à cette méthode de mesure, repose sur une hypothèse, non seulement très hasardée, mais même tout à fait improbable : c'est qu'au contact de deux métaux il n'y a pas d'autres causes capables de faire subir un travail à l'électricité en mouvement que les forces électriques dues à l'inégalité de potentiel. Or, il est aisé de voir que très vraisemblablement il doit se produire un autre travail de signe contraire au précédent. En effet, admettre que deux conducteurs au contact présentent une différence de potentiel à l'*état d'équilibre* revient à admettre l'existence d'une force qui fera passer de l'électricité d'un métal à l'autre, si avant le contact ils sont au même potentiel, produira ainsi l'inégalité et la maintiendra malgré la force électrique qui en résulte $\left(-\frac{dV}{dn}\right)$ et qui tend à égaliser les potentiels. Cette force *antagoniste* [1],

[1] Helmholtz, en renouvelant l'idée de Volta, l'attribue (*Die Erhaltung der Kraft*, p. 47) à une action différente des deux matières dissemblables sur l'électricité. La matière pondérable attire l'électricité, puisqu'un corps électrisé conserve sa charge dans le vide aussi parfait qu'on peut l'obtenir (l'étincelle refuse de passer); il n'y a rien que de très plausible à admettre que cette force attractive puisse varier un peu d'une substance à une autre. Clausius (*Die mechanische Behandlung der Electricität*, chap. VII, § II et III), tout en admettant en partie (§ III) l'idée d'Helmholtz, croit nécessaire de la compléter en faisant jouer un rôle à la chaleur pour maintenir l'inégalité de potentiel entre les deux conducteurs; ce complément a pour but d'expliquer le phénomène Peltier et les effets thermo-électriques. Sans refuser absolument d'admettre que la chaleur puisse jouer un rôle direct dans le phénomène, je trouve que la théorie

agissant sur l'unité de masse électrique, doit nécessairement, dans l'état d'équilibre, être égale et contraire à la force $\left(-\frac{dV}{dn}\right)$.

Or, est-il vraisemblable d'admettre que cette force antagoniste ne pourra produire aucun travail sur l'électricité qui circule à travers le contact, et que tout le phénomène calorifique sera dû au travail de la force $\left(-\frac{dV}{dn}\right)$?

Poser cette question, c'est y répondre. Le phénomène calorifique observé dans l'effet Peltier correspond à la différence entre les valeurs absolues des travaux produits par les deux forces agissant sur les masses électriques qui traversent le contact.

Comme on appelle *force électromotrice* toute cause qui met l'électricité en mouvement et qu'une force électromotrice a pour mesure la quantité d'énergie électrique qu'elle communique à l'unité d'électricité, nous appellerons, conformément à l'usage, *force électromotrice thermo-électrique* celle qui est mise en évidence par le phénomène Peltier; en désignant par θ sa valeur, on a, avec les notations employées plus haut,

$$\theta = \frac{eQ}{I}. \tag{1}$$

Nous appellerons *force électromotrice de contact* et nous désignerons par η celle qui est due à la force antagoniste, maintenant en état d'équilibre une différence de

---

de Clausius n'est pas très claire et ne se prête pas à des déductions vérifiables par l'expérience. Je crois possible d'expliquer les effets thermo-électriques et le phénomène Peltier autrement.

Dans l'hypothèse très plausible d'Helmholtz, les expériences rapportées (III[e] Partie, chap. II, § I, 2°) sur la faiblesse de l'épaisseur d'une couche de sulfure masquant les propriétés du cuivre montreraient que l'action de la matière sur l'électricité n'est sensible qu'à une distance moindre qu'une longueur d'onde.

potentiel entre les deux conducteurs au contact. En écrivant que le travail résultant sur l'unité d'électricité traversant ce contact est la différence entre les valeurs absolues des travaux de signes contraires des deux forces agissant sur l'électricité, on a la relation

$$\theta = \eta - (V - V');$$

or η doit être voisin de $(V - V')$ puisque ce sont les travaux de forces égales en état d'équilibre; il faut en conclure que θ sera petit par rapport à $(V - V')$. C'est ce que prouve l'expérience : nous avons vu dans le § II que la différence de potentiel vraie $(V - V')$ entre deux conducteurs au contact est vraisemblablement représentée par la différence apparente fournie par les mesures électroscopiques; or voici un Tableau comparatif des forces électromotrices thermo-électriques et des différences de potentiel apparentes pour quelques couples :

	Force électromotrice thermo-électrique en volts ([1]).	Différencce de potentiel apparente en volts ([2]).
Cuivre-fer	+ 0,0029	+ 0,13
Cuivre-cadmium	+ 0,0005	+ 0,57
Cuivre-zinc	+ 0,0004	+ 0,75
Cuivre-bismuth	− 0,0219	+ 0,22
Cuivre-antimoine......	+ 0,0055	+ 0,31

On voit que l'ordre de grandeur est tout différent, qu'il n'y a du reste aucun rapport entre les valeurs relatives

---

([1]) Ces valeurs sont déduites des expériences de M. Le Roux; elle sont d'accord avec les valeurs relatives données par M. Edlund et avec une détermination absolue de M. Bellati pour le couple fer-zinc (voir *Journal de Physique*, t. IX, p. 94).

([1]) Ces valeurs sont fournies par mes expériences, excepté pour le cadmium, dont le nombre correspondant a été tiré des expériences de M. Hankel.

des deux ordres de mesure, que les signes même peuvent différer.

V. — Relation entre les différences de potentiel de deux métaux au contact et leur degré d'oxydabilité. — Force électromotrice d'une pile.

La force électromotrice E d'une pile est, par définition, la quantité d'énergie électrique qu'elle communique à l'unité d'électricité qui la traverse.

Supposons le circuit de la pile fermé par un fil métallique : nous aurons ainsi une chaîne de métaux et de liquides. Désignons par a_1 et a_2, b_1 et b_2, c_1 et c_2, ..., k_1 et k_2, les différences de potentiel aux extrémités de chacun des conducteurs A, B, C, ..., K qui se succèdent dans cette chaîne. Le travail transformé en chaleur par l'unité d'électricité en traversant le conducteur

A	est égal	à	$a_1 - a_2$,
B	»	à	$b_1 - b_2$,
C	»	à	$c_1 - c_2$,
...	...	...	...,
K	»	à	$k_1 - k_2$.

Si le courant est permanent, l'énergie électrique ne variant plus, l'unité d'électricité dissipe ce qu'elle reçoit d'énergie de la pile après avoir parcouru tout le circuit, d'où

$$(1)\qquad E = a_1 - a_2 + b_1 - b_2 + c_1 - c_2 + \ldots + k_1 - k_2,$$

ou, en groupant autrement les termes,

$$(1\ bis)\qquad E = (a_1 - b_2) + (c_1 - b_2) + \ldots + (a_2 - k_1).$$

Chacun de ces binômes représente précisément la différence de potentiel des conducteurs au contact, et, en la désignant par le symbole ordinaire, on a

$$(2)\qquad E = A|B + B|C + C|D + \ldots + K\ A.$$

La force électromotrice d'une pile est égale à la somme des différences de potentiel (vraies ou apparentes, *voir* § I) *des divers conducteurs au contact.*

Quand l'intensité du courant varie, les valeurs de A | B, B | C, ... changent généralement, par suite d'une modification dans la nature des contacts (modification des surfaces métalliques) : la force électromotrice de la pile varie ; la pile est plus ou moins *polarisée.*

Ces modifications toutes matérielles persistent plus ou moins longtemps après la rupture du courant : la force électromotrice mesurée en circuit fermé ou en circuit ouvert *immédiatement après la rupture* est la même, aux erreurs d'expérience près [1]. Cela montre que la différence de potentiel de deux conducteurs au contact est, quand ils restent identiques, sensiblement la même dans le cas de mouvement de l'électricité et dans le cas d'équilibre [2].

D'un autre côté, on admet généralement que la force électromotrice d'une pile est proportionnelle à la quantité de chaleur dégagée dans l'action chimique électrolytique [3] par équivalent. Quoique cette loi soit établie d'une façon assez peu rigoureuse dans le cas général [4],

---

[1] J'ai fait un certain nombre d'expériences à ce sujet en mesurant la force électromotrice en circuit fermé un temps très court ($\frac{1}{10}$ à $\frac{1}{20}$ de seconde) après la rupture du circuit.

[2] Les expériences, pourtant, sont loin d'être assez précises pour mettre en évidence des différences de l'ordre de grandeur des forces électromotrices thermo-électriques. Peut-être doit-on chercher l'explication du phénomène Peltier dans une légère inégalité de A | B dans l'etat d'équilibre et de mouvement de l'électricité (les conducteurs A et B restant identiques).

[3] J'entends par là celle qui obéit à la loi de Faraday.

[4] Le raisonnement théorique fait pour l'établir admet : 1° qu'il n'y a pas d'autres sources d'énergie que l'action chimique ; 2° qu'il n'y a qu'une seule réaction électrolytique qui puisse se produire dans un même électrolyte, ce qui n'est pas le cas, par exemple, d'une pile polarisée. La première proposition n'est peut-être jamais satisfaite en toute rigueur : Il y a en effet, aux divers contacts, les forces électromotrices, thermo-élec-

l'expérience la justifie assez bien pour les piles symétriques du type Daniell (deux métaux plongeant respectivement dans une dissolution de leur sel, l'acide étant le même); la réaction électrolytique, ici, est des plus nettes : c'est la substitution d'un métal à un autre dans un sel. Soient A et B les deux métaux, a et b leurs dissolutions salines; la force électromotrice E de la pile est donnée par

$$E = A \mid B + B \mid b + b \mid a + a \mid A, \tag{3}$$

expression dans laquelle les quantités $A \mid B$, $B \mid b$, ... sont soit les différences de potentiel vraies entre les deux corps au contact, soit les différences apparentes données par les mesures électroscopiques, d'après ce que nous avons vu au § I de cette Partie; or, la différence apparente $A \mid B$ est toujours assez voisine de E, d'après l'expérience directe, ce qui s'explique aisément, puisque les différences de potentiel apparentes entre un métal et un liquide ($B \mid b$ ou $a \mid A$) ou entre deux liquides ($b \mid a$) sont toujours assez faibles en valeur absolue vis-à-vis de ($A \mid B$).

De là une relation nécessaire, assez vague il est vrai,

---

triques, qui prennent l'énergie qu'elles communiquent à l'électricité à l'énergie calorifique; désignons-les par (e). Appelons Q la quantité de chaleur dégagée par équivalent dans chaque réaction électrolytique (supposée unique pour chaque liquide). k la fraction constante d'équivalent mise en jeu par le passage de l'unité d'électricité, enfin a l'équivalent mécanique de la chaleur. On a, pour la force électromotrice E de la pile,

$$E = ak\Sigma Q + \Sigma e.$$

Si la chaîne est entièrement métallique, on a $\Sigma Q = 0$ et $E = \Sigma e$ (piles thermo-électriques); si, en outre, la température est uniforme $\Sigma e = 0$. Mais en est-il de même dans le cas des contacts entre liquides et métaux? La température étant la même en tous les points d'une pile hydro-électrique, les principes fondamentaux de la Thermodynamique ne forcent plus à admettre $\Sigma e = 0$, comme dans le cas des métaux; cette quantité pourrait être négative par rapport à ΣQ. C'est à l'expérience à décider cette question. M. Bouty (*Journal de Physique*, t. IX, p. 306) a montré, du reste, que les forces électromotrices thermo-électriques entre liquides et solides sont beaucoup plus grandes que celles entre métaux et ne sont plus négligeables devant les forces électromotrices hydro-électriques.

entre les différences de potentiel apparentes de deux métaux au contact et la quantité de chaleur dégagée par la substitution d'un des métaux à l'autre dans un sel; cette dernière quantité, du reste, n'est pas tout à fait indépendante de la nature de l'acide.

Si donc on range les métaux de façon que dans leur contact l'un d'eux soit positif par rapport aux suivants et négatif par rapport aux précédents, cet ordre présentera de l'analogie avec celui de l'oxydabilité, les métaux les plus *positifs* étant les plus *oxydables* [1].

CONCLUSIONS.

I. — De la partie expérimentale.

1° Deux métaux différents réunis métalliquement sont recouverts, dans l'état d'équilibre, de couches électriques à des potentiels inégaux.

2° Cette différence de potentiel ne dépend que de la nature de la couche la plus superficielle du métal.

Elle change notablement quand la surface est écrouie par un traitement mécanique.

Dans ce cas, celle-ci devient toujours plus *positive.*

L'écrouissage superficiel diminuant spontanément et disparaissant avec le temps, la différence de potentiel revient à sa première valeur.

Elle est indépendante de l'état de poli ou de dépoli de la surface.

Des traces de substances étrangères, formant une couche d'une épaisseur assez faible pour être invisible, suffisent

---

[1] Mes expériences ont prouvé que l'écrouissage rend toujours un métal plus positif; parfois la variation est grande, comme dans le cas du zinc. Faut-il en conclure que ce métal écroui est plus oxydable, ou du moins qu'il dégage plus de chaleur en se substituant à un autre métal, dans une combinaison, que le même métal non écroui? Cela me paraît fort probable : on conçoit très bien, du reste, que l'écrouissage puisse augmenter l'énergie potentielle d'un métal.

pour modifier profondément sa valeur (Chapitre II; pour plus de détails, *voir* le résumé qui termine ce Chapitre et le Tableau qui lui fait suite).

3° Elle dépend de la température : la partie chaude et la partie froide d'un même métal se comportant comme deux métaux dissemblables (Chapitre III).

4° La pression ou la nature du gaz entourant les métaux a une influence très nette, mais extrêmement faible, sur sa valeur.

Les variations de différence de potentiel sont toujours en *retard* sur les variations de pression ou de nature du gaz qui les provoquent : elles n'en sont qu'une conséquence indirecte, due à une légère modification éprouvée par les surfaces métalliques; la valeur de la différence de potentiel paraît être en réalité indépendante du diélectrique gazeux (Chapitre IV; pour plus de détails, *voir* le résumé qui termine ce Chapitre).

5° La différence de potentiel entre les couches électriques qui recouvrent deux métaux réunis métalliquement a la même valeur que la force électromotrice d'un élément de pile à un liquide formé par ces deux métaux, pourvu que la force électromotrice soit déterminée avant toute altération des surfaces métalliques baignées par le liquide; ces altérations se produisent très rapidement (Chapitre V).

II. — De la partie théorique.

1° Il est extrêmement probable que la différence de potentiel observée entre les couches électriques qui recouvrent deux métaux, réunis métalliquement, représente la différence de potentiel même qui existe entre ces métaux.

Aucune raison ni théorique, ni expérimentale, ne peut être invoquée contre l'existence d'une différence de potentiel entre deux métaux au contact.

2° Cette dernière quantité n'a aucun rapport avec la

force électromotrice thermo-électrique mesurée par le phénomène Peltier.

3° Elle n'a qu'un rapport vague et éloigné avec la différence d'oxydabilité des métaux.

Les expériences rapportées dans ce travail, commencées en mars 1879, ont été effectuées au Laboratoire de recherches physiques de la Sorbonne.

Je ne saurais trop remercier M. Jamin de l'accueil bienveillant que j'ai reçu dans son laboratoire, et je le prie d'agréer le témoignage public de ma reconnaissance.

Paris, 14 janvier 1881.

NOUVELLES ANALYSES SUR LA JADÉITE ET SUR QUELQUES ROCHES SODIFÈRES;

Par M. A. DAMOUR.

J'ai fait connaître, il y a plusieurs années (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 4 mai 1863), les caractères et la composition jusqu'alors inconnus d'une espèce minérale, à laquelle j'ai donné le nom de *jadéite*. Cette matière, employée dans l'Inde et dans la Chine à la confection de vases, d'amulettes, de grains de colliers, etc., est apportée en Europe sous ces formes diverses. J'ai fait voir qu'on la rencontre aussi dans nos contrées, mais toujours sous forme de hachettes, de coins et autres objets préhistoriques provenant des dolmens et des cavernes; on les trouve aussi épars à la surface du sol.

Aucun gîte naturel de cette substance minérale n'étant connu sur notre continent, on a présumé que les divers objets préhistoriques dont elle forme la matière, avaient

été importés dans nos contrées par les peuplades émigrées de l'extrême Orient. Cette question, présentant de l'intérêt au point de vue de l'Archéologie, m'a déterminé à poursuivre l'étude de la jadéite et à noter les différents points géographiques, sur lesquels on rencontre les objets fabriqués et dont elle constitue la matière essentielle; j'ai été secondé dans cette recherche par la collaboration du savant professeur à l'Université de Fribourg in Baden, M. le Dr Fischer (*Revue archéologique*, juillet 1878).

Je viens présenter aujourd'hui de nouvelles analyses sur des échantillons de jadéite et de diverses roches qui m'ont paru s'en rapprocher par les caractères physiques et par la composition; ces matières ont été recueillies en Asie, en Amérique et sur quelques points de l'Europe.

JADÉITES ET ROCHES SODIFÈRES DE L'ASIE.

	A.	B.	C.	D.
Silice	59,27	59,12	58,28	57,14
Alumine	25,33	22,21	23,11	8.97
Oxyde ferrique	0.71	2,72	0,64	5,49
Oxyde chromique	.....	.....	.....	0,42
Chaux	0,62	1,03	1,62	14,57
Magnésie	0,48	0,99	0,91	8,62
Soude	13,82	13,66	13,94	5,35
	100,23	99.73	98,50	100,56
Densités	3,33	3,27	3,34	3,27

	E.	F.	G.	H.
Silice	55,34	53,95	61,51	58,24
Alumine	8,40	21,95	22,53	24,47
Oxyde ferrique	5,60	0,79	.....	1,01
Oxyde chromique	0,66	traces	.....	.....
Chaux	14,80	2,42	traces	0,69
Magnésie	8,41	7,17	4,25	0,45
Soude	6,38	9,37	11,00	14,70
Eau	.....	3.70	1,29	1,55
	99,59	99,33	100,58	101,11
Densités	3,32	3,07	3,06	2,97

Analyse A. — Jadéite blanche, translucide, à structure cristalline très prononcée. D'après les observations de M. Des Cloizeaux, les fibres qu'on peut isoler montrent deux clivages assez faciles, parallèlement aux faces verticales d'un prisme de 80°20′, très probablement clinorhombique, peut-être triclinique, et un peu plus difficile suivant la face h^1 qui tronque l'arête aiguë de ce prisme. A travers h^1 on voit au microscope polarisant un beau système d'anneaux excentré, avec dispersion faible indiquant $\rho < \nu$ pour la compensation négative.

A travers le plan de symétrie, l'extinction maximum ferait avec l'arête $\frac{m}{m}$ un angle d'environ 31° à 32° pour la lumière blanche. Les caractères optiques et cristallographiques de la jadéite typique, blanche, du Thibet se rapprochent donc de ceux du diopside, dont la bissectrice négative fait un angle de 38°54′ avec l'arête $\frac{m}{m}$. Elle est très fusible en un verre transparent et incolore.

Analyse B. — Jadéite gris verdâtre, marbrée de blanc grisâtre. Structure à fibres entre-croisées; très fusible en un verre translucide.

Analyse C. — Fragment d'une tasse chinoise. La matière montre une structure à peine cristalline et qui lui donne l'apparence d'une calcédoine; elle est translucide et marquée de taches chloriteuses vert sombre.

Analyse D. — Roche d'un vert d'herbe uniforme et recevant un beau poli. Elle vient de la Chine. Elle est très fusible. Sa structure est cristalline. Elle diffère notablement des précédentes, par des quantités moindres d'alumine et de soude et par une proportion plus considérable de chaux et de magnésie.

Analyse E. — Roche très rapprochée de la précédente par ses caractères physiques et par sa composition. Elle ressemble beaucoup à la matière dont on a fabriqué plusieurs petits vases très élégants et montés sur émail, faisant partie de la collection du Musée du Louvre.

Les analyses F, G, H se rapportent à des roches venues de la Birmanie et qui m'ont été remises par M. le profes-

seur Fischer. La structure de ces roches est cristalline, et par leurs caractères extérieurs elles ressemblent à la jadéite. Elles en diffèrent cependant par leur faible densité et par la proportion d'eau qu'elles renferment. Elles fondent en émail bulleux et moins facilement que la jadéite.

JADÉITES TROUVÉES AU MEXIQUE.

M. Boban a recueilli, dans la vallée de Mexico et aux environs d'Oajaca, une notable quantité d'objets en pierre, travaillés sous forme d'amulettes, grains de colliers, idoles, hachettes, etc., dont la matière réunit les caractères essentiels de la jadéite. Cette substance minérale est désignée, dans la langue des Indiens Aztèques, sous le nom de *Chalchihuilt.*

Je vais présenter ici l'analyse de trois échantillons de ces provenances mexicaines.

	I.	J.	K.
Silice	58,20	57,90	58,64
Alumine	19,54	14,64	24,94
Oxyde ferrique	1,97	8,89	1,48
Oxyde chromique	0,34	....	....
Oxyde manganeux	0,07	0,76	....
Chaux	5,60	5,16	1,34
Magnésie	3,39	2,21	0,89
Soude	10,91	10,77	13,00
Potasse	0,27	traces	traces
	100,29	100,33	100,29
Densités	3,26	3,36	3,30

Analyse I. — Grain de collier trouvé dans la vallée de Mexico. Sa couleur est le vert d'émeraude, rappelant celle des belles variétés de jadéite venues de l'Inde et de la Chine. La matière est très fusible; sa structure est cristalline. Elle diffère un peu de la jadéite de ces dernières provenances par sa densité, qui est

plus faible, et par sa teneur plus forte en magnésie et en chaux.

Analyse J. — Hache en pierre trouvée dans les environs d'Oajaca. Cette matière paraît noire à l'extérieur et vert foncé par transparence, sur des plaques amincies. Elle se rapporte à la variété de jadéite que j'ai désignée autrefois sous le nom de *chloromélanite*. Ses caractères physiques et chimiques sont pareils à ceux que j'ai décrits sur de semblables matières trouvées dans les départements de la Dordogne et du Morbihan, sous forme de hachettes dites celtiques.

Analyse K. — Objet d'art et d'antiquité mexicaine. Il pèse $1^{kg},605$. Sa couleur est le vert olivâtre. La matière est une jadéite à structure cristalline, ayant conservé en partie la forme d'un galet, sur un côté duquel on a sculpté en ronde bosse une figure féminine dont les traits purs et réguliers dénotent l'habileté de l'ouvrier dans le travail d'une matière aussi dure, en même temps que son savoir artistique. Ce précieux objet a été rapporté du Mexique par M. Maler, qui a bien voulu me permettre d'en détacher un fragment pour en faire l'analyse. Voici les renseignements qu'il a donnés sur cette découverte :

« Tête féminine servant de médaillon, prise sur un Indien Tzotzil, qui la portait sur la poitrine lorsqu'il fut tué dans l'action du 24 juin 1869, près du village San Miguel Mitontic, lors de la rébellion de los Tzotziles contre les créoles espagnols, dans l'État de Chiapa (Mexique). Cet objet d'antiquité remonte à l'époque de la civilisation Tzendal-Maya-Quiché. »

JADÉITES ET SUBSTANCES MINÉRALES ANALOGUES TROUVÉES EN EUROPE.

On n'a pas, jusqu'à ce jour, constaté l'existence de gisements de jadéite en Europe. Les échantillons dont je vais exposer l'analyse, s'ils ne paraissent pas encore résoudre la question, autorisent cependant à admettre, avec d'assez fortes présomptions, que cette matière minérale n'est pas étrangère à notre continent.

	L.	M.	N.
Silice	58,51	56,45	57,99
Alumine	21,98	17,02	20,61
Oxyde ferrique	1,10	7,62	2,84
Oxyde chromique	....	....	....
Chaux	5,05	4,76	4,89
Magnésie	1,70	2,32	3,33
Soude	11,84	11,46	9,42
Potasse	traces	traces	1,50
	100,18	99,63	100,58
Densités	3,35	3,17	3,16

	O.	P.	R.
Silice	55,82	56,74	54,53
Alumine	10,95	10,02	14,25
Oxyde ferrique	5,68	4,69	3,29
Oxyde chromique	....	0,03	....
Chaux	13,42	14,00	12,40
Magnésie	9,05	9,10	7,50
Soude	6,74	5,40	6,21
Potasse	traces	traces	traces
	101,66	99,98	98,18
Densités	3,22	3,32	3,31

Analyse L. — Échantillon faisant partie de la collection de M. Pisani, et sur lequel se trouvait collée une étiquette écrite en caractères allemands et portant ces mots : *Grüner Jaspis von Mt Viso in Piémont*. Cet échantillon, de couleur vert pâle marbré de quelques taches blanches aux contours quadrangulaires, montre une structure cristalline très serrée et presque compacte. Il a la dureté, la densité, la fusibilité de la jadéite, et l'on peut remarquer que sa composition se rapproche notablement de celle des jadéites de l'Asie, représentées par les précédentes analyses A, B, C.

L'auteur de l'étiquette, trompé par l'apparence, n'a pas

reconnu la nature du minéral ; mais il est bien à croire qu'il a été sincère dans l'indication du lieu de provenance, et c'est là le point important, puisqu'on en peut induire que la jadéite se trouve dans cette région alpestre du mont Viso. J'appelle sur ce point l'attention des géologues et des minéralogistes qui pourront visiter le massif du mont Viso et y rechercher la jadéite.

Analyse M. — Cet échantillon, sous forme de galet ovale et à peu près du volume d'un œuf de poule, a été recueilli par moi, à Ouchy, près Lausanne, sur les bords du lac de Genève. Sa couleur est le vert glauque. Sa structure est cristalline lamellaire. Sa dureté et sa fusibilité se rapprochent notablement de celles de la jadéite; mais il en diffère par une densité plus faible et par la proportion d'oxyde ferrique remplaçant une partie de l'alumine.

Analyse N. — Fragment extrait d'une hache en pierre qui m'a été donnée par M. Roulin, Membre de l'Institut. D'après le seul renseignement qu'il avait recueilli, cet objet d'antiquité aurait été trouvé en France, mais sans indication de localité plus précise. Sa couleur est le vert d'herbe marbré de veines blanches. Sa structure est cristalline; il montre la dureté et la fusibilité de la jadéite, avec laquelle on pourrait le confondre au premier aspect; cependant sa faible densité, 3,16, suffit déjà pour l'en distinguer. On remarque quelques rapports de composition entre cette matière et celle du galet trouvé à Ouchy. On peut en inférer aussi qu'un certain nombre de haches en pierre, ayant toute l'apparence de la jadéite, pourraient bien en être distinctes et se rattacher, par leur composition, à la nature de ces roches sodifères sans proportions définies, qui se trouvent mentionnées plus haut et ci-après.

Analyse O. — Roche vert glauque à structure cristalline. Elle est dure et fusible, à peu près au même degré que la jadéite, et montre beaucoup de rapports extérieurs avec le galet trouvé à Ouchy. Elle m'a été remise par M. Bertrand de Lom, qui m'a assuré l'avoir recueillie en place, près Saint-Marcel en Piémont, sur la rive gauche du torrent et à la hauteur de l'Agua Verde, qui se

trouve sur la rive droite. Elle constitue de minces filons dans un quartzite blanc.

Analyse P. — Cette matière provient du val d'Aoste : elle m'a été remise par M. le D[r] Pitorre, qui en a recueilli plusieurs échantillons à l'état de galets, sur les bords de la route d'Aoste au petit Saint-Bernard. Sa couleur est d'un beau vert d'herbe; sa structure est cristalline, un peu fibreuse. Sa dureté, sa densité, sa fusibilité sont très voisines de celles de la jadéite; mais elle renferme trop peu de soude et d'alumine, et une trop forte proportion de chaux et de magnésie, pour qu'on puisse la rapporter à cette espèce. Je ferai remarquer ici que sa composition se rapproche notablement de celle exposée par les analyses D, E sur les roches vertes venues du continent asiatique.

Analyse R. — Substance verte, à structure cristalline, qui empâte de nombreux grenats rouges et formant un filon dans le terrain de gneiss, au nord de Fay, près Nantes (Loire-Inférieure). Les géologues ont donné à ce genre de roches le nom d'*éclogite*. La partie verte séparée des grenats montre une dureté, une fusibilité et une densité approchant notablement de celles de la jadéite; mais sa composition, comme celle de la matière qui précède, doit l'en éloigner. On remarque toutefois qu'elle contient un peu plus de 6 pour 100 de soude; d'après les essais que j'ai faits sur la pâte verte de plusieurs variétés d'éclogites de diverses provenances, j'ai toujours constaté, dans ces matières, la présence de 5 à 8 pour 100 de soude.

Comme complément à ce travail, je dois ajouter que, d'après les renseignements communiqués à M. le professeur Fischer, de Fribourg, par un savant voyageur qui a visité les parties mériodionales du continent asiatique, la jadéite se trouve à l'état de blocs et de galets plus ou moins volumineux transportés, soit par les glaciers, soit par l'action des eaux, sur le versant méridional de la chaîne du Thibet, et notamment en Birmanie. M. Halphen, joaillier à Paris, en a fait venir une quantité dont le poids s'élevait à plusieurs centaines de kilogrammes. Parmi ces blocs, un petit nombre montre en certaines places une belle cou-

leur vert d'émeraude qui leur donne un haut prix. Quelques-uns sont teintés de rose, d'orangé ou de vert olivâtre; mais la plupart sont d'un blanc plus ou moins pur. Tous montrent une structure cristalline, une densité de 3,30 à 3,35 et une grande fusibilité.

La jadéite, à raison de son abondance et du volume de ses blocs dans les terrains du Thibet, pourrait être classée parmi les roches simples; s'associant à d'autres substances minérales, elle doit former aussi des roches composées, comme on voit pour la Saussurite dans les Euphotides, les feldspaths dans les roches granitiques.

En résumé, il est bien constaté qu'il existe des gisements de jadéite en Asie, et particulièrement dans la région du Thibet. Il n'est pas douteux, à mon avis, qu'il s'en trouve également sur le continent américain; peut-être au Mexique et probablement encore, d'après les observations de La Condamine et de Humboldt, dans les contrées de l'Amérique du Sud avoisinant le fleuve des Amazones.

Il serait prématuré, sans doute, d'affirmer dès aujourd'hui que cette matière minérale existe aussi parmi les terrains du continent européen; mais les observations et les analyses que j'ai présentées ci-dessus permettent du moins d'augurer qu'on en trouvera quelque gisement, soit dans la chaîne des Alpes, soit dans tout autre lieu peu distant de cette région. Si cette prévision se vérifie, la présence des haches en jadéite sur notre continent trouvera son explication naturelle, sans qu'il soit nécessaire de recourir à l'hypothèse de la migration d'anciennes peuplades asiatiques.

PRINCIPE DE LA CONSERVATION DE L'ÉLECTRICITÉ;

Par M. G. LIPPMANN.

I. — Principe de la conservation de l'électricité.

La quantité de matière et la quantité d'énergie ne sont pas les seules grandeurs qui demeurent invariables dans le monde; la quantité d'électricité jouit de la même propriété. Si l'on considère un phénomène électrique quelconque dans son ensemble, on observe que la distribution de l'électricité peut changer, mais que la somme des quantités d'électricité libre ne varie jamais, c'est-à-dire que, si la charge électrique subit une variation positive en certains points, elle subit en d'autres points et en même temps une variation négative, et que *la somme algébrique de toutes les variations simultanées est toujours égale à zéro.* La somme des quantités d'électricité libre est donc invariable, puisque sa variation totale est toujours nulle. Cette loi, que j'appellerai le *principe de la conservation de l'électricité,* s'étend à tous les phénomènes étudiés jusqu'à présent; elle résulte d'expériences anciennes et en quelque sorte élémentaires que je rappellerai plus loin. Son énoncé en langage ordinaire est donc simplement le résumé de faits connus; en revanche, sa traduction en langage analytique conduit à des conséquences nouvelles. Dans le travail qu'on va lire, je me propose de faire cette traduction, c'est-à-dire de mettre en équation le principe de la conservation de l'électricité et de montrer, par divers exemples, l'usage qu'on en peut faire pour l'étude de certains phénomènes et pour la prévision de faits nouveaux.

Ainsi écrit sous forme d'équation, le principe de la conservation de l'électricité a pour l'analyse une importance exactement égale à celle du principe dit *de l'équivalence* ou *de la conservation de l'énergie*. En effet, le principe de l'équivalence, étendu à l'électricité par les travaux de MM. Helmholtz, W. Thomson, Joule et autres physiciens, aboutit à fournir une équation de condition, ainsi qu'on le verra plus loin ; or, le principe de la conservation de l'électricité fournit une seconde équation, laquelle est distincte de celle qui est donnée par le principe de l'équivalence et d'ailleurs compatible avec elle. Les deux principes ont donc exactement la même utilité ; on peut, pour abréger, leur donner les noms de *premier* et de *second principe de l'électricité ;* le second sert à doubler les ressources de l'analyse, en portant d'un à deux le nombre des équations dont on peut disposer.

Avant de le traduire en langage algébrique, je rappellerai d'abord les phénomènes pour lesquels le principe de la conservation de l'électricité a été vérifié.

II. — Preuves expérimentales.

Ces phénomènes sont : le partage d'une charge entre deux conducteurs ; le développement de l'électricité par frottement, par influence, par l'action des piles.

Lorsqu'il y a partage d'une charge électrique entre deux corps, la distribution seule varie, la charge totale reste constante. On en trouve une première preuve en se reportant à l'expérience classique par laquelle Coulomb démontre que la répulsion électrique est proportionnelle à la charge. On se rappelle que Coulomb mesure la répulsion produite par la boule fixe de sa balance, qu'il touche cette boule fixe avec une autre boule auxiliaire de même diamètre, isolée et non électrisée, et qu'il trouve, après le partage, la répulsion électrique réduite à la moitié de ce

qu'elle était auparavant. L'interprétation de cette expérience peut se faire de deux manières. Si l'on définit les charges électriques par les répulsions qu'elles produisent, cette expérience démontre que la charge de la boule fixe est réduite à moitié, et, comme les deux boules prennent, par raison de symétrie, des charges égales, il s'ensuit que la charge de la boule fixe est réduite à la moitié de ce qu'elle était et que la charge totale n'a fait que se partager; dans cette interprétation, l'expérience démontre qu'il y a eu conservation de l'électricité. On peut dire également que l'expérience de Coulomb démontre la proportionnalité de la répulsion à la charge électrique; on *admet* alors que la charge de la boule fixe a été réduite à moitié, et, par conséquent, on admet [1] qu'il y a eu simple partage de la charge primitive avec conservation de la quantité d'électricité. Ainsi, dans l'une de ces interprétations on admet, dans l'autre on démontre le principe de la conservation de l'électricité.

D'ailleurs, dans toutes les expériences où l'on mesure la charge ou la capacité d'un conducteur, on effectue le partage de certaines charges et l'on admet qu'il y a conservation de l'électricité. L'accord qui existe entre les résultats des mesures ainsi faites constitue une vérification multiple et précise du principe sur lequel on s'appuie.

Ainsi, lorsqu'il y a partage de l'électricité entre deux conducteurs, l'un d'eux gagne précisément ce que l'autre perd; en d'autres termes, la somme algébrique des variations de charges simultanées est égale à zéro.

On sait que, lorsqu'il y a électrisation par frottement,

---

[1] Je dis que l'on admet dans ce cas le principe de la conservation de l'électricité et que la raison de symétrie ne suffit pas pour établir que la charge de la boule fixe est réduite à moitié. En effet, la raison de symétrie implique seulement que les charges des deux boules doivent être égales entre elles; et il est clair que ces charges pourraient être égales entre elles sans être la moitié de la charge primitive; chacune d'elles pourrait être, par exemple, le quart de la charge primitive.

par pression, par clivage, les deux corps qui prennent part à ces actions acquièrent après leur séparation des charges nouvelles; mais ces charges sont égales et de sens contraires. Leur somme algébrique est donc nulle.

Il en est de l'influence comme du frottement. Faraday a démontré avec soin que la somme algébrique des quantités d'électricité produites par influence est toujours nulle.

Enfin, on sait que les deux pôles d'une pile ouverte fournissent des quantités d'électricité toujours égales et de signes contraires. Ces quantités se neutralisent d'une manière continue lorsqu'on ferme le circuit.

En résumé, quel que soit le phénomène électrique que l'on considère, la somme algébrique de toutes les variations de charges simultanées est égale à zéro. C'est un fait quantitatif fourni par l'expérience [1].

Quand on se sert de l'hypothèse ou plutôt de la notation des deux fluides électriques, on exprime le même fait en disant que les deux fluides apparaissent et disparaissent toujours en quantités équivalentes; sous cette forme, le principe de la conservation de l'électricité a été énoncé depuis longtemps. L'image des deux fluides a sans doute

---

[1] Entre les expériences dont nous venons de parler et celles qui démontrent que la matière est indestructible, plus généralement, entre la mesure d'une quantité d'électricité et une pesée ordinaire, il n'y a qu'une différence secondaire, et qui est la suivante. Lorsque l'on met un corps sur la balance, le poids total de ce corps se trouve immédiatement, c'est-à-dire sans que l'on ait à tenir compte de sa forme : cela tient à ce que le corps pesé n'est qu'un point par rapport à la distance des masses attirantes, lesquelles peuvent être supposées concentrées au centre de la Terre. Dans les mesures faites avec la balance électrique, les attractions ont toujours lieu à petite distance; de là des calculs de réduction plus ou moins compliqués pour tenir compte de la distribution. Si l'on disposait d'une masse électrique M constante et très éloignée, on pourrait lui faire jouer le rôle de la Terre : la mesure de la quantité d'électricité prendrait la même forme que la pesée du chimiste, et le principe de la conservation de l'électricité s'énoncerait comme il suit : *Quelles que soient les actions qui ont lieu dans un système, l'attraction électrique totale qu'il subit de la part du point* M *demeure invariable.*

ailleurs son utilité; mais ici l'emploi du langage figuré serait un détour au moins superflu : pour mettre en équation un fait quantitatif, il suffit de l'écrire en signes algébriques.

III. — Expression analytique de ce principe par une condition d'intégrabilité.

Soit un système de corps dans lequel se produit un phénomène électrique quelconque. On peut partager par la pensée ce système en trois parties A, B, C. Soient a, b, c les variations de charge électrique qui ont eu lieu en A, B, C pendant un même intervalle de temps. Le principe de la conservation de l'électricité exige que l'on ait

$$a + b + c = 0.$$

Supposons que A parcoure un cycle fermé, c'est-à-dire qu'après avoir éprouvé une série de changements quelconques l'état de A soit ramené finalement à être identique à son état initial. On aura dans ce cas $a = 0$, et par conséquent $b + c = 0$. Les variations de charge subies par B et C sont donc égales et de signes contraires; en d'autres termes, A a restitué à C toute l'électricité qu'il a prise à B; en d'autres termes encore, la somme algébrique des quantités d'électricité reçues par A est nulle. Si l'on appelle dm la variation de charge infiniment petite subie par A lorsque l'état de A varie infiniment peu, il faut que l'on ait

$$\int dm = 0$$

pour tout cycle fermé parcouru par A. Pour qu'il en soit ainsi, il faut et il suffit [1] que dm soit une différentielle exacte. Soient x, y les deux variables indépendantes des-

---

[1] Voir la Note A.

quelles dépend à chaque instant l'état de A. L'expression de dm est de la forme

$$dm = X\,dx + Y\,dy.$$

La condition pour que cette expression soit une différentielle exacte est, comme on sait,

$$(\alpha) \qquad \frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}.$$

Cette équation exprime le principe de la conservation de l'électricité.

Je vais montrer par quelques exemples l'usage que l'on peut faire de cette équation. La marche à suivre est toujours la même dans chaque cas; il faut chaque fois désigner les variables indépendantes qui déterminent le phénomène que l'on considère et les introduire dans l'équation (α). On exprime ainsi le principe de la conservation de l'électricité. En outre, pour compléter l'analyse, il convient d'avoir recours au principe de l'équivalence et de l'exprimer également par une équation. On arrive ainsi au système de deux équations, qui sont distinctes et compatibles, et qu'il ne reste plus ensuite qu'à discuter et à interpréter en langage ordinaire.

IV. — Exemples d'application. Pouvoir diélectrique des gaz. Contraction des gaz produite par l'influence électrique.

Comme premier exemple d'application, je prendrai le phénomène découvert par M. Boltzmann en 1875 [1]. M. Boltzmann s'est proposé de mesurer ce qu'on appelle le *pouvoir diélectrique des gaz*. A cet effet, il dispose à poste fixe, sous la cloche d'une machine pneumatique, deux plateaux métalliques parallèles A, T, qui forment les

---

[1] *Poggendorff's Annalen*, t. CLV, p. 403 (1875); *Journal de Physique*, t. V, p. 23.

deux armatures d'un condensateur; A est isolé, T en communication avec le sol. On commence par charger ce condensateur en mettant le plateau A en communication pendant un instant avec le pôle d'une pile dont l'autre pôle est en communication avec le sol; puis on isole A. Vient-on à augmenter la pression p du gaz, qui est sous la cloche, on constate que la quantité d'électricité libre en A diminue; l'isolement est resté parfait et le plateau A est demeuré immobile, mais la capacité du condensateur est devenue plus grande. Quand on introduit du gaz sous la cloche, supposée vide d'abord, tout se passe comme si la distance entre les plateaux était devenue D fois plus petite. Le gaz jouit donc de la propriété de rendre, par sa présence, la capacité du condensateur D fois plus grande; D est le pouvoir diélectrique du gaz sous la pression p. M. Boltzmann a constaté que D varie d'un gaz à l'autre et que, pour un même gaz, D varie proportionnellement à la pression p.

Soit m la quantité d'électricité libre en A; m dépend de deux variables indépendantes, savoir le potentiel x, auquel on porte le plateau A et la pression p du gaz. On a donc

$$dm = c\,dx + h\,dp, \tag{1}$$

dm étant la quantité d'électricité reçue par le plateau A lorsque x augmente de dx et p de dp; c est la capacité du condensateur lorsque le gaz est maintenu à la pression p, h est un coefficient qui, d'après l'expérience de M. Boltzmann, est positif; car, lorsque p augmente de dp, la capacité du condensateur augmente; et, par conséquent, pour maintenir x constant, il faut augmenter m d'une quantité positive $h\,dp$. Pour que dm soit une différentielle exacte, il faut que l'on ait

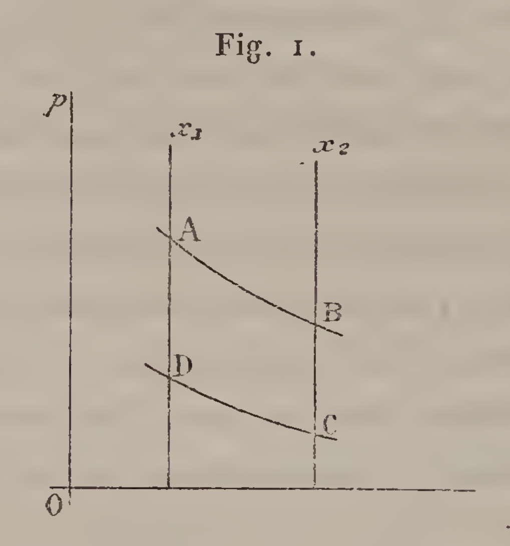
$$\frac{\partial c}{\partial p} = \frac{\partial h}{\partial x}. \tag{α}$$

Cette équation exprime le principe de la conservation de l'électricité.

Afin de compléter l'étude du phénomène de Boltzmann, il convient de joindre à l'équation (α) une autre équation, celle qui exprime le principe de l'équivalence, et que nous allons calculer. A cet effet, il faut montrer que le phénomène de M. Boltzmann permet de faire parcourir au plateau A un cycle fermé tel que du travail soit transformé en énergie électrique ou réciproquement; ensuite on écrira qu'il y a égalité entre la dépense de travail et la variation d'énergie électrique.

Prenons le potentiel x et la pression p pour coordonnées rectilignes d'un point P (*fig.* 1). Toute variation de l'état

Fig. 1.



du plateau A sera représentée par une ligne décrite par le point P. Lorsque l'on fait varier la pression en laissant A en communication avec un réservoir à potentiel constant, la variation de A est représentée par une droite parallèle à l'axe des pressions et telle que BC, AD. Ces droites représentent des variations à potentiel constant. Si l'on fait varier la pression en laissant le plateau A isolé, le potentiel x variera en même temps; la variation de A sera représentée dans ce cas par une ligne telle que AB ou CD; ces lignes représentent des variations à charge constante. Avec deux lignes de la première et deux lignes de la seconde espèce, on peut former un quadrilatère ABCD; ce quadrilatère représente un cycle fermé qui peut être parcouru dans l'un ou dans l'autre sens. Supposons, pour fixer les

idées, que le point représentatif, partant de C, parcoure les différents points du cycle dans l'ordre CBADC. De C à B la pression augmente ; par conséquent, la capacité augmente; le plateau A se trouvant en même temps en communication avec un réservoir électrique au potentiel x_2, de l'électricité est prise par A à ce réservoir. Au point B la communication de A avec le réservoir est interrompue. De B en A la pression augmente, et, la charge électrique de A restant constante, son potentiel diminue. En A, on met le plateau isolé en communication avec un réservoir électrique au potentiel x_1. De A en D la pression diminue; par conséquent, la capacité diminue et de l'électricité est cédée au réservoir dont le potentiel est x_1. Enfin, de D en C, le plateau A reste isolé, et il est ramené finalement à son état initial en C. En définitive, une certaine quantité d'électricité a été prise au réservoir dont le potentiel est x_2 et transportée dans le réservoir dont le potentiel est x_1 ; il y a donc eu diminution de l'énergie électrique contenue dans le système de ces deux réservoirs. D'autre part, pour faire varier la pression du gaz, il a fallu déplacer un piston, et par conséquent mettre en jeu une certaine quantité de travail mécanique. Le cycle étant fermé, en vertu du principe de l'équivalence, il y a égalité entre le travail mécanique produit et la diminution de l'énergie électrique. Si l'on appelle dv une variation infiniment petite du volume D du gaz contenu sous la cloche et p la pression correspondante, $\int p\, dv$ représente le travail produit par la pression exercée par le gaz sur la surface du piston ; d'autre part, dm représentant une quantité d'électricité infiniment petite reçue par le plateau A pendant que ce plateau est en communication avec un réservoir dont le potentiel est x, $\int x\, dm$ représente la quantité d'énergie électrique disparue. On a donc ([1])

$$\int p\, dv = \int x\, dm$$

([1]) Voir la Note B.

ou, en posant $p\,dv = x\,dm = d\mathcal{E}$,

$$\int d\mathcal{E} = 0$$

pour un cycle fermé. En d'autres termes, $d\mathcal{E}$ doit être une différentielle exacte. En écrivant que cette condition est remplie, on exprime le principe de la conservation de l'énergie.

Afin d'exprimer $d\mathcal{E}$ en fonction des variables indépendantes x et p, il faut exprimer dv en fonction de ces variables. Posons donc

$$dv = a\,dx + b\,dp, \tag{2}$$

a étant un coefficient qui peut être nul, car nous ignorons encore si le volume des gaz peut dépendre du potentiel x. v est une fonction de p et peut-être de x; l'expression de dv est donc une différentielle exacte. On a donc entre les coefficients a et b la relation

$$\frac{\partial a}{\partial p} = \frac{\partial b}{\partial x}. \tag{3}$$

En substituant à dv sa valeur dans l'expression de $d\mathcal{E}$, il vient

$$d\mathcal{E} = (ap - cx)\,dx + (bp - hx)\,dp. \tag{4}$$

Pour que $d\mathcal{E}$ soit une différentielle exacte, il faut que l'on ait

$$\frac{\partial(ap - cx)}{\partial p} = \frac{\partial(pb - hx)}{\partial x}$$

ou, en développant,

$$p\left(\frac{\partial a}{\partial p} - \frac{\partial b}{\partial x}\right) + a = x\left(\frac{\partial c}{\partial p} - \frac{\partial h}{\partial x}\right) - h.$$

Le coefficient de p est nul en vertu de l'équation (3); on a donc simplement

$$a = x\left(\frac{\partial c}{\partial p} - \frac{\partial h}{\partial x}\right) - h. \tag{β}$$

Cette équation (β) exprime le principe de l'équivalence. En y joignant l'équation (α), on voit que l'équation (β) se simplifie et qu'elle se réduit à

$$a = -h. \tag{β'}$$

Le système des équations (α) et (β) équivaut donc au système des équations

$$\frac{\partial c}{\partial p} = \frac{\partial h}{\partial x}, \tag{α}$$

$$a = -h. \tag{β'}$$

Tel est le résultat de notre analyse.

Remarquons que ces équations sont distinctes et compatibles, puisque l'une d'elles contient une fonction a que l'autre ne contient pas. Les deux principes qu'elle exprime sont donc eux-mêmes distincts et compatibles, et ils ont pour l'analyse une importance exactement égale.

Il faut maintenant tirer des équations (α) et (β') les lois physiques qui y sont implicitement contenues. En premier lieu, remarquons que le phénomène de M. Boltzmann s'exprime en disant que h est différent de zéro et positif; il s'ensuit, d'après l'équation (β'), que a est différent de zéro et négatif. Or, d'après l'équation (2), a est la dérivée partielle de ν par rapport à x; donc, lorsque x augmente, ν diminue; donc le volume d'une masse gazeuse qui entoure les deux armatures d'un condensateur électrique varie en sens inverse du potentiel acquis par ce condensateur; en d'autres termes, l'électrisation d'un condensateur suffit pour produire une contraction de volume du gaz qui en forme la lame isolante; c'est là un phénomène physique nouveau, que l'expérience a entrevu sans l'avoir encore démontré. L'analyse nous en démontre l'existence et va même nous permettre d'en calculer la valeur numérique. Le principe de l'équivalence, pris tout seul, n'eût pas conduit à ce résultat que a est nécessai-

rement différent de zéro. En effet, si l'on ne tient pas compte de l'équation (α), le principe de l'équivalence s'exprime par l'équation (β), qui peut être satisfaite lors même que a serait nul. Le principe de la conservation de l'électricité est donc nécessaire pour conclure du phénomène de M. Boltzmann au phénomène de la contraction électrique des gaz.

Proposons-nous de calculer la dilatation Δv subie par le gaz renfermé sous la cloche, lorsque l'on porte le plateau A du potentiel o au potentiel x. Boltzmann a trouvé, par l'expérience, que le pouvoir diélectrique d'un gaz est proportionnel à sa pression; ce pouvoir diélectrique est donc égal à $1 + \gamma p$, γ étant une constante spécifique du gaz. Si l'on appelle c_0 la capacité d'un condensateur dans le vide, sa capacité sous la pression p sera donc $c = c_0(1 + \gamma p)$. En substituant cette valeur de c dans l'expression de dm, puis en intégrant, il vient

$$m = c_0(1 + \gamma p)x. \tag{5}$$

La constante d'intégration est nulle, car, lorsque le potentiel x est nul, la charge m est nulle aussi. Remarquons que, d'après l'équation (5), les courbes AB, CD de la *fig.* 1, qui représentent la relation existant entre p et x lorsque la charge m est constante, sont des arcs d'hyperboles.

D'après l'équation (5) on a $h = c\gamma x$, et comme, d'après l'équation (β'), on a $\frac{\partial v}{\partial x}$ ou $a = -h$, il s'ensuit que

$$\frac{\partial v}{\partial x} = -c_0 \gamma x,$$

et, en intégrant,

$$\Delta v = -\tfrac{1}{2} c_0 \gamma x^2. \tag{6}$$

Telle est donc la loi de la dilatation. On voit que la variation de volume est proportionnelle à la constante γ particulière au gaz employé, à la capacité c_0 du conden-

sateur dans le vide et au carré du potentiel x auquel on porte le plateau A [1].

A l'aide de l'équation (6) nous pouvons calculer la valeur numérique de la dilatation subie par le gaz dans des conditions déterminées. Supposons que ce gaz soit de l'air et que cet air forme la lame isolante d'un condensateur formé par deux armatures métalliques parallèles. Soient S la surface de chaque armature, e la distance qui les sépare, v_0 le volume de l'air compris dans l'espace cylindrique qui a pour base les deux armatures. Supposons que la pression de l'air soit de 760mm de mercure et que l'on porte le potentiel x à la plus grande valeur qu'on puisse lui donner sous cette pression, c'est-à-dire à la valeur pour laquelle la distance explosive est égale à e; il est évident qu'on ne peut charger le condensateur davantage, puisque, au delà, l'étincelle jaillirait entre les deux armatures. Cherchons dans quel rapport se dilatera le volume d'air compris entre les deux plateaux et dont le volume primitif est v_0; on a $c_0 = \frac{S}{4\pi e}$ et $v_0 = Se$, d'où $c_0 = \frac{v_0}{4\pi e^2}$; en substituant cette valeur dans l'équation (6), il vient

$$\frac{\Delta v}{v_0} = -\frac{1}{8\pi}\gamma\frac{x^2}{e^2}.$$

Le premier membre représente la dilatation électrique

---

[1] Entre la dilatation électrique d'un gaz et ses propriétés optiques, il paraît exister une relation très simple et qui mérite d'être remarquée : la constante γ est égale au pouvoir réfringent du gaz. En effet, d'après la théorie de Maxwell, le pouvoir diélectrique d'un corps doit être égal au carré de son indice de réfraction n; les expériences de Boltzmann avaient précisément pour objet de vérifier cette relation, et, en effet, elles l'ont vérifiée : les valeurs du pouvoir diélectrique ou de $1+\gamma p$ trouvées par Boltzmann sont sensiblement égales aux carrés des indices des mêmes gaz; on a donc

$$1+\gamma p = n^2,$$

d'où

$$\gamma = \frac{n^2-1}{p}.$$

subie par chaque unité de volume de l'air. Dans le second membre, si l'on suppose que x corresponde à la distance explosive e, le quotient $\frac{x}{e}$ est la valeur du potentiel qui donnerait une distance explosive égale à l'unité de longueur. La valeur de $\frac{x}{e}$ est, d'après sir W. Thomson, d'environ 133 unités C. G. S. pour l'air à la pression atmosphérique. D'autre part, on peut tirer la valeur de γ des expériences de M. Boltzmann. Ce physicien trouve, pour l'air,

$$\gamma p = 0,00059$$

quand p est la pression mesurée par 760^{mm} de mercure, c'est-à-dire quand p égale 1033×980 unités de force C. G. S., d'où

$$\gamma = \frac{0,00059}{980 \times 1033} = 0,0000000004.$$

On a donc enfin

$$\frac{\Delta v}{v_0} = \frac{1}{8\pi} \times \overline{133}^2 \times 0,0000000004 = 0,00000031.$$

La dilatation électrique des gaz autres que l'air peut se calculer comme celle de l'air, ou bien on peut la déduire de celle trouvée pour l'air, en remarquant que les dilatations électriques sont entre elles comme les valeurs de γ, et par conséquent comme les valeurs de γp, p étant la valeur atmosphérique. D'après M. Boltzmann, les valeurs de γp sont, pour les divers gaz, données par le Tableau suivant :

Air	0,00059
CO^2	0,00089
H	0,00025
CO	0,00065
Az^2O	0,00094
Gaz oléfiant	0,00124
Gaz des marais	0,00089

Un habile expérimentateur allemand, M. Quincke (1), a essayé de constater le phénomène de la contraction électrique des gaz. Il a opéré sur de l'air, puis sur de l'acide carbonique ; ces gaz étaient enfermés dans un récipient de verre qui contenait un condensateur et qui était muni d'un petit manomètre à alcool. Avec l'acide carbonique, M. Quincke observa une contraction ; avec l'air, il ne vit aucun mouvement. Ce résultat, négatif pour l'air, peut tenir à un défaut de sensibilité du manomètre (2) et à la faiblesse relative de la contraction dans le cas de l'air : on voit, d'après le Tableau précédent, que la contraction pour l'acide électrique n'est, pour l'air, que les $\frac{59}{89}$ de ce qu'elle serait carbonique.

En 1863, sir W. Thomson (3) a observé qu'en chargeant et en déchargeant un condensateur à lames d'air un grand nombre de fois par seconde, à l'aide d'une pile de 800 éléments Daniell, il se produisait un son. Sir W. Thomson a cru pouvoir attribuer ce son à la contraction subie par l'air sous l'influence de la charge électrique.

V. — Dilatation électrique des solides. Variation du pouvoir diélectrique produite par une tension mécanique.

Appliquons encore le principe de la conservation de l'électricité en même temps que le principe de l'équivalence à l'étude du phénomène suivant. Lorsqu'on soumet une lame isolante à une influence électrique, lorsqu'on en fait la lame isolante d'un condensateur, on constate que ses dimensions augmentent pendant la charge et qu'elles diminuent instantanément au moment de la décharge : l'influence électrique a pour effet de dilater la lame isolante

---

(1) *Ann. Wiedemann*, 1880.

(2) Dans un manomètre à tube fin, comme celui employé par M. Quincke, une variation insensible dans la courbure du ménisque suffit à produire une variation de pression de l'ordre de celle que l'on veut mesurer ici.

(3) *Cosmos*, t. XXIII, p. 519.

parallèlement à la surface des armatures du condensateur. Ce phénomène paraît avoir été aperçu par Volta, puis par M. Govi; plus récemment M. Duter l'a découvert de nouveau, en a donné une interprétation exacte, et a établi par l'expérience que la dilatation linéaire d'une lame de verre est proportionnelle au carré du potentiel acquis par l'armature isolée du condensateur. M. Duter se servait d'une bouteille de Leyde dont l'armature intérieure était constituée par de l'eau; lorsqu'on charge cette eau, elle subit une contraction apparente qui est due en réalité à la dilatation de l'enveloppe. M. Righi [1] a confirmé les résultats obtenus par M. Duter par une méthode plus directe. M. Righi prend pour lame isolante un tube de verre dont les deux faces sont garnies d'armatures métalliques, et qui forment une longue bouteille de Leyde tubulaire. Lorsqu'on charge cette bouteille, elle s'allonge; elle se raccourcit instantanément au moment de la décharge. M. Righi a constaté ces variations de longueur à l'aide d'une sorte de comparateur optique.

Soit l la longueur de la bouteille de Leyde tubulaire de M. Righi, lorsque le potentiel de la lame isolée est x et que le tube est en même temps, soumis dans le sens de sa longueur, à la tension exercée par un poids p. Nous prendrons x et p pour variables indépendantes. Soit m la charge de l'armature isolée. Posons

$$dm = c\,dx + h\,dp, \tag{1}$$

dm étant la quantité d'électricité reçue par l'armature intérieure, c étant la capacité du condensateur, et h étant un coefficient qui peut être nul. Le principe de la conservation de l'électricité s'exprime en écrivant que l'expression de

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LCXXVII, p. 828 et 1036; 1878.

[2] *Ibid.*, t. LCXXVIII, p. 1262; 1879.

dm est une différentielle exacte. On a donc

$$(\alpha) \qquad \frac{\partial c}{\partial p} = \frac{\partial h}{\partial x}.$$

Il nous reste à exprimer le principe de l'équivalence. A cet effet, remarquons que, si le tube de verre subit un allongement dl pendant que le poids tenseur est égal à p, le travail extérieur produit par une série d'allongements et de raccourcissements est égal à $\int -p\,dl$; d'autre part, si, pendant que la charge du condensateur augmente de dl, l'armature isolée est en communication avec le réservoir dont le potentiel est x, la quantité d'énergie électrique perdue par le système des réservoirs successivement employés est égale à $\int -x\,dm$. Le principe de l'équivalence exige que, pour un cycle fermé, ces deux quantités soient égales ou que l'on ait

$$\int -p\,dl = \int -x\,dm.$$

En d'autres termes, il faut que, en posant

$$d\mathcal{E} = p\,dl + x\,dm,$$

$d\mathcal{E}$ soit une différentielle exacte.

Afin d'exprimer $d\mathcal{E}$, posons

$$(2) \qquad dl = a\,dx + b\,dp,$$

a étant un coefficient qui mesure l'allongement observé par M. Righi, b le coefficient d'élasticité du tube, dans les conditions de l'expérience. Ces deux coefficients a, b ne sont pas d'ailleurs indépendants l'un de l'autre. Nous supposerons, en effet, que le tube ne subit pas de déformations permanentes; dès lors, toutes les fois que p et x reprennent la même valeur, l reprend également sa valeur primitive; l est, dès lors, une fonction de x et de p; l'expression de dl est, par suite, une différentielle exacte,

et l'on a

$$\frac{\partial a}{\partial p} = \frac{\partial b}{\partial x}. \tag{3}$$

En substituant dl à sa valeur, il vient

$$-d\mathcal{E} = (ap + cx)\,dx + (bp + hx)\,dp.$$

Pour que $d\mathcal{E}$ soit une différentielle exacte, il faut que l'on ait

$$\frac{\partial(ap + cx)}{\partial p} = \frac{\partial(bp + hx)}{\partial x}.$$

En développant cette équation et en tenant compte de l'équation (3), il vient

$$a = x\left(\frac{\partial h}{\partial x} - \frac{\partial c}{\partial p}\right) + h. \tag{β}$$

Cette équation exprime le principe de l'équivalence. En y joignant l'équation (α), elle se simplifie. On obtient donc enfin le système des deux équations distinctes et compatibles

$$\frac{\partial c}{\partial p} = \frac{\partial h}{\partial x}, \tag{α}$$

$$a = h. \tag{β'}$$

a étant positif d'après les expériences de MM. Duter et Righi, il s'ensuit que h est différent de zéro et positif. Or h est la dérivée partielle de m par rapport à p ; l'interprétation physique de ce résultat est donc la suivante. La bouteille tubulaire étant chargée à un potentiel constant x, il suffit d'augmenter le poids tenseur p, pour produire une diminution de la quantité d'électricité libre, en d'autres termes pour diminuer la capacité électrique du condensateur. Tout se passe donc comme si le pouvoir diélectrique de la lame isolante diminuait lorsqu'on lui fait subir une tension mécanique croissante.

D'après les expériences de MM. Duter et Righi, l'allongement Δl dû au potentiel x est proportionnel à x^2; on a donc

$$\Delta l = \tfrac{1}{2} K x^2, \tag{4}$$

K étant une constante. Introduisons ce résultat de l'expérience dans notre analyse. On tire de l'équation (4)

$$a = \frac{\partial l}{\partial x} = Kx,$$

et, comme on a $h = a$, $h = Kx$; par suite, $\frac{\partial h}{\partial x} = K$ et, enfin, en vertu de l'équation, $(\alpha)\ \frac{\partial h}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial p}$; il s'ensuit que $c = Kp + c_0$, c_0 étant la valeur de la capacité lorsque le poids tenseur est nul. Ainsi, de ce que l'allongement observé est proportionnel au carré du potentiel, on peut conclure que la capacité électrique varie proportionnellement au poids tenseur.

L'analyse indique donc l'existence d'un phénomène que l'expérience n'a pas encore montré : lorsqu'on soumet la lame isolante à une tension mécanique croissante, son pouvoir diélectrique augmente proportionnellement à la tension.

La dilatation électrique du verre est-elle due à la variation du coefficient d'élasticité de cette substance, ou bien à une action directe de l'électrisation? Cette seconde explication est la vraie. On a vu en effet que, d'après l'expérience, $a = Kx$, K étant une constante; donc $\frac{\partial a}{\partial p}$ est identiquement nul; donc enfin, d'après l'équation (3), il en est de même de $\frac{\partial b}{\partial x}$, c'est-à-dire que le coefficient d'élasticité b est indépendant de l'électrisation.

VI. — Électrisation des cristaux hémièdres par compression. Déformation de ces cristaux produite par l'influence électrique.

On peut appliquer le même procédé d'analyse au phénomène récemment découvert par MM. P. et J. Curie [1]. Lorsque l'on comprime une tourmaline dans le sens de l'axe, on observe que ses deux bases s'électrisent en sens contraires; la base A, qui deviendrait positive par l'effet d'un échauffement, devient positive par l'effet de la pression. Au fur et à mesure que l'on décomprime le cristal, les électricités libres disparaissent de nouveau; elles apparaissent et disparaissent instantanément en même temps que la pression. D'après MM. Curie, la quantité d'électricité libre qui apparaît est proportionnelle au poids p que l'on pose sur la tourmaline pour la comprimer, et indépendante des dimensions du cristal. D'autres cristaux, tels que le quartz, la topaze, se comportent comme la tourmaline, lorsqu'on les comprime suivant un axe d'hémiédrie.

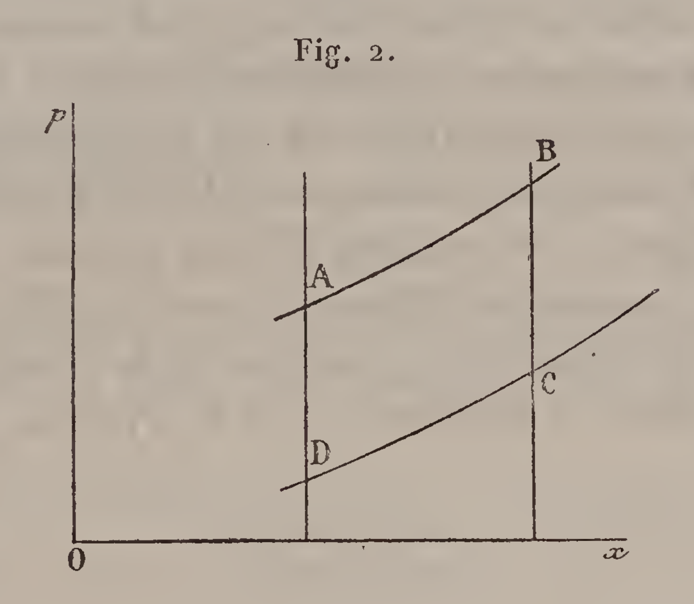
Supposons que les bases d'un cristal de tourmaline soient munies d'armatures métalliques dont l'une B soit mise en communication avec la terre, tandis que l'autre A peut rester isolée ou être mise en communication avec des réservoirs d'électricité. On peut ainsi faire varier la pression p et le potentiel x de l'armature A et faire parcourir à cette armature un cycle fermé. Prenons p et x pour variables indépendantes. Soient Op, Ox deux axes de coordonnées rectilignes (*fig.* 2); on peut représenter l'état de A à un moment quelconque par la position d'un point représentatif P, dont les coordonnées soient p et x. Si l'on fait varier p en maintenant A en communication avec un réservoir électrique de potentiel invariable, A subit une variation

---

[1] *Bulletin de la Société météorologique de France*; 1880.

à potentiel constant représentée par une droite telle que AD, BC, parallèle à l'axe des pressions. Si l'on fait varier p en laissant A isolé, il se développe ou il disparaît de l'électricité en A, et, par conséquent, le potentiel variant avec

Fig. 2.



p, on a une variation représentée par une courbe telle que AB, CD. Avec deux courbes d'une espèce et deux courbes de l'autre on peut former un cycle fermé ABCD parcouru par le point P, soit dans un sens, soit dans l'autre.

On peut donc appliquer aux phénomènes de MM. Curie le principe de la conservation de l'électricité et celui de l'équivalence.

Soit dm la quantité d'électricité reçue par l'armature A, lorsque x augmente de dx et p de dp. Posons

$$dm = c\,dx + h\,dp, \tag{1}$$

c étant ce que l'on peut appeler la capacité de A à pression constante et h étant un coefficient négatif si, comme nous le supposons, l'armature A est appliquée à celle des bases de la tourmaline qui s'électrise positivement par la pression. Le principe de la conservation de l'électricité s'exprime par l'équation

$$\frac{\partial c}{\partial p} = \frac{\partial h}{\partial x}. \tag{α}$$

Afin d'exprimer le principe de l'équivalence, appelons l la longueur du cristal et posons

$$dl = a\,dx + b\,dp, \tag{2}$$

b étant le coefficient d'élasticité du cristal et a un coefficient que nous ne supposons pas différent de zéro. Le reste du calcul se conduit comme dans les cas des phénomènes présentés par la bouteille tubulaire de M. Righi, sauf un changement de signe: p représente ici une pression au lieu de représenter, comme précédemment, une tension. On trouve facilement que les deux principes de la conservation et de l'équivalence s'expriment par le système des équations

$$\frac{\partial c}{\partial p} = \frac{\partial h}{\partial x}, \tag{α}$$

$$a = -h. \tag{β'}$$

Puisque h est différent de zéro et négatif, il s'ensuit que a est positif et par conséquent, en se reportant à l'équation (2), que l va en croissant avec x. Donc, si l'on électrise une tourmaline en chargeant positivement sa base A, le cristal *s'allonge*. Le sens de ce phénomène est à remarquer, car l'attraction qui se produit entre les charges contraires accumulées sur les bases tend à produire un raccourcissement : l'allongement du cristal est donc un changement de structure produit par l'influence électrique.

La quantité d'électricité dégagée par la compression d'une tourmaline est, d'après MM. Curie, proportionnelle à la variation de la pression p et d'ailleurs indépendante des dimensions du cristal. On a donc

$$-\frac{\partial m}{\partial p} = \mathrm{K} \quad \text{ou} \quad -h = \mathrm{K},$$

K étant une constante positive. De là deux conséquences :

1° D'après l'équation (β'), on a

$$a = -h,$$

par conséquent

$$a = K,$$

et comme a, d'après l'équation (3), n'est autre chose que $\frac{\partial l}{\partial x}$, il s'ensuit enfin que

$$l = Kx + l_0,$$

l_0 étant la longueur de la tourmaline non électrisée; l'électrisation produit donc un allongement proportionnel au potentiel.

2° Puisque h est une constante, il s'ensuit que la dérivée $\frac{\partial h}{\partial x}$ est nulle; donc, d'après l'équation (α), il en est de même de la dérivée $\frac{\partial c}{\partial p}$; donc c est indépendant de p. La capacité d'un condensateur à lame de tourmaline est donc indépendante de la compression qu'on fait subir au cristal.

VII. — Phénomènes pyro-électriques. Froid produit par l'électrisation.

Dans toutes les actions électriques ou mécaniques considérées plus haut, on a supposé que la température restait invariable. Proposons-nous maintenant d'étudier les phénomènes qui peuvent se produire lorsqu'on fait varier la température.

Considérons, en premier lieu, les propriétés pyro-électriques de la tourmaline. On sait que, lorsqu'on échauffe une tourmaline, l'une de ses bases, celle que nous avons précédemment appelée A et qui présente les angles solides les plus aigus, se charge d'électricité positive. Supposons que nous ayons muni les deux bases de la tourmaline d'arma-

tures métalliques, l'armature de A étant isolée, l'armature de B étant en communication avec le sol. Prenons pour variables indépendantes le potentiel x et la température absolue T. Posons

$$dm = c\,dx + h\,d\mathrm{T}, \tag{1}$$

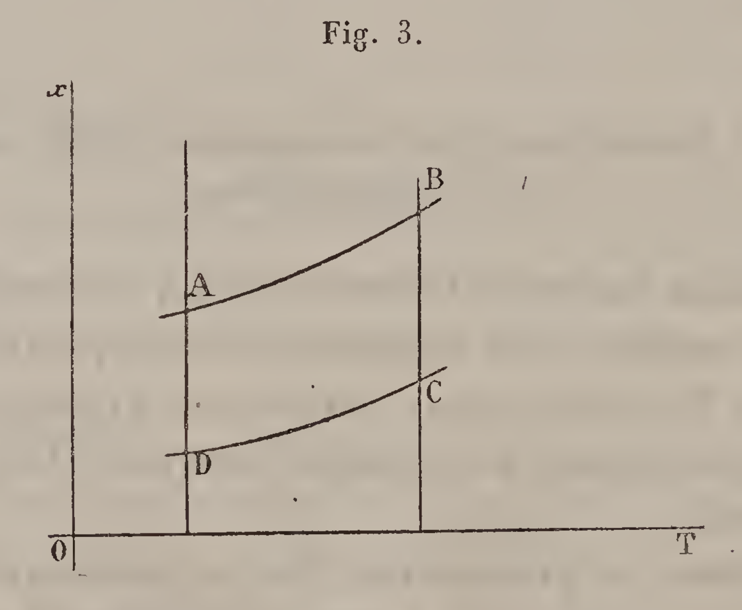
dm étant la quantité d'électricité reçue par A lorsque x augmente de dx et T de $d\mathrm{T}$, c étant la capacité électrique de l'armature A et h un coefficient négatif : h est la quantité d'électricité dégagée par une élévation de température égale à l'unité.

Le principe de la conservation de l'électricité s'exprime par l'équation

$$\frac{\partial c}{\partial \mathrm{T}} = \frac{\partial h}{\partial x}. \tag{α}$$

On peut joindre à cette équation celle qui exprime le principe de l'équivalence. Il faut montrer d'abord qu'il y a lieu d'appliquer ici ce principe ; à cet effet, il suffit de faire voir que l'on peut faire servir un cristal de tourma-

Fig. 3.



line à transformer de la chaleur en énergie électrique, tout en faisant parcourir au cristal un cycle fermé. Portons T et x en abscisse et en ordonnée sur deux axes rectangulaires OT, Ox (*fig.* 3) ; lorsqu'on fait croître la température, l'armature A restant isolée, le potentiel x va en

croissant et la variation de ce potentiel est représentée par une ligne telle que AB, DC. Si l'on fait varier la température en maintenant A en communication avec un réservoir électrique, le potentiel reste constant et sa variation est représentée par une droite parallèle à l'axe des températures, telle que BC ou AD. Avec deux lignes de la première espèce et deux lignes de la seconde on peut former un quadrilatère qui représente un cycle fermé ; si le cycle est parcouru dans le sens ABCDA, de l'électricité prise au réservoir dont le potentiel est représenté par l'ordonnée de AD (ce réservoir peut être la terre) se trouve, en définitive, transportée sur le réservoir et dont le potentiel est représenté par l'ordonnée de BC. De l'énergie électrique a donc été créée aux dépens d'une certaine quantité de chaleur, car le cycle est fermé et la chaleur est la seule énergie mise en jeu ; il faut donc que l'on ait

$$\mathrm{E}\int dQ = \int x\,dm$$

pour un cycle fermé, le premier membre représentant la quantité de chaleur absorbée exprimée en unités de travail et le second membre représentant l'énergie électrique produite ; E est l'équivalent mécanique de la chaleur. Il faut donc qu'en posant

$$d\mathcal{E} = x\,dm - \mathrm{E}\,dQ$$

$d\mathcal{E}$ soit une différentielle exacte. Posons

$$dQ = a\,dx + b\,dT,$$

b étant la quantité spécifique de la lame, a un coefficient qui peut être nul. L'expression de $d\mathcal{E}$ devient, en y substituant les valeurs de dm et de dQ,

$$d\mathcal{E} = (c\,x - \mathrm{E}\,a)\,dx + (h\,x - \mathrm{E}\,b)\,dT.$$

Pour que $d\mathcal{E}$ soit une différentielle exacte, il faut que

l'on ait

$$(\beta) \qquad x\left(\frac{\partial c}{\partial \mathrm{T}}-\frac{\partial h}{\partial x}\right)-\mathrm{E}\left(\frac{\partial a}{\partial \mathrm{T}}-\frac{\partial b}{\partial x}\right)=h.$$

Cette équation exprime le principe de la conservation de l'énergie. Nous pouvons la simplifier en appliquant le principe de Carnot.

Ce principe s'applique à tout cycle réversible et fermé dans lequel de la chaleur est transformée en travail mécanique. Ici de la chaleur est transformée en énergie électrique; mais remarquons que l'énergie électrique, une fois produite, peut être à son tour transformée intégralement en travail mécanique et inversement, de sorte qu'en adjoignant un moteur électrique réversible au système formé par la tourmaline et par les réservoirs on constitue un moteur thermique réversible. On peut donc lui appliquer le principe de Carnot. Il s'ensuit que $\frac{d\mathrm{Q}}{\mathrm{T}}$ est une différentielle exacte. On a donc la condition d'intégrabilité

$$\frac{a}{\mathrm{T}}=\frac{\partial a}{\partial \mathrm{T}}-\frac{\partial b}{\partial x}.$$

En substituant au second membre sa valeur dans l'équation (3) il vient

$$(\beta') \qquad x\left(\frac{\partial c}{\partial \mathrm{T}}-\frac{\partial h}{\partial x}\right)-\mathrm{E}\frac{a}{\mathrm{T}}=h.$$

L'équation (β') exprime le principe de la conservation de l'énergie, en tenant compte du principe de Carnot.

Enfin, si l'on tient compte de l'équation (α), on voit que le terme en x disparaît dans l'équation (β') et que celle-ci se réduit à

$$(\beta'') \qquad \frac{\mathrm{E}a}{\mathrm{T}}=-h.$$

Quelle est l'interprétation physique de ce résultat?

Puisque h est une quantité négative, il résulte de l'équation (β'') que a est une quantité positive; or, a est la dérivée partielle de la quantité de chaleur Q par rapport au potentiel x. Si donc, à température constante, on électrise positivement le pôle A d'une tourmaline, de la chaleur est absorbée ou bien le cristal *se refroidit*. Si l'on électrisait de même le pôle B, l'effet inverse se produirait.

D'après les expériences de M. Gaugain, la quantité d'électricité produite par l'échauffement ou le refroidissement d'une tourmaline est simplement proportionnelle à la variation de température; en d'autres termes, la valeur de $-h$ est un nombre positif et constant k; il s'ensuit que l'on a $\frac{\partial h}{\partial x} = 0$, et par conséquent, d'après l'équation (α), que $\frac{\partial c}{\partial T} = 0$. La capacité électrique d'un condensateur à lame de tourmaline est donc indépendante de la température.

Ce dernier fait est-il général? Si l'on substituait un autre corps, tel qu'une lame de verre, à la plaque de tourmaline, la capacité du condensateur ainsi formé serait-elle encore indépendante de la température? L'expérience seule prononcera sur ce point. Supposons que l'on constate expérimentalement que la capacité d'un condensateur à lame de verre varie, qu'elle augmente, par exemple, avec la température; cette variation constituerait un nouveau phénomène, que l'on pourrait à son tour soumettre au mode de calcul qui nous a précédemment servi. On trouverait alors que, si la lame isolante avait une capacité électrique croissante avec la température, elle devrait jouir de la propriété inverse, à savoir, de *se refroidir* lorsqu'on la soumet à l'influence d'un corps électrisé.

VIII. — Remarques générales. Phénomènes réciproques. Extension de la loi de Lenz.

Les exemples que j'ai donnés suffisent pour montrer comment on peut appliquer à l'analyse d'un phénomène électrique donné le principe de la conservation de l'électricité en même temps que le principe de l'équivalence. Quel que soit le problème auquel on applique ce calcul, on peut faire les remarques suivantes :

1° Les deux principes fournissent deux équations de condition distinctes et compatibles.

Ce fait n'a rien d'étonnant, puisque les deux principes eux-mêmes sont distincts et compatibles.

2° Le système de deux équations ainsi obtenu s'interprète par deux lois physiques, dont l'une définit un phénomène nouveau, qui est le réciproque du phénomène donné.

3° Le principe de la conservation de l'électricité est nécessaire pour établir ces conclusions; le principe de l'équivalence, pris tout seul, n'eût pas suffi : notamment, il n'eût pas suffi pour prouver l'existence du phénomène réciproque.

A ce propos, il est peut-être utile de remarquer qu'il faut se garder de confondre ce que l'on peut appeler la *réversibilité* d'un phénomène avec l'existence du phénomène réciproque : il y a là deux idées distinctes qui sont logiquement et physiquement séparables. Un phénomène réversible est celui qui a lieu indifféremment dans l'un ou l'autre sens; tout en étant réversible, il peut n'avoir pas de *réciproque ;* le phénomène réciproque est une action nouvelle dans laquelle il y a, non pas un simple changement de signe, mais une interversion de la cause et de l'effet. Quelques exemples rendront cette distinction plus claire.

L'action d'un courant sur l'aiguille aimantée est un phénomène réversible : la déviation de l'aiguille varie d'une manière continue, s'annule et change de signe avec le courant; mais, que la déviation ait lieu à droite ou à gauche, c'est toujours le même phénomène : il a pour réciproque la production d'une force électromotrice d'induction due au mouvement de l'aiguille, c'est-à-dire un phénomène différent.

La déviation du plan de polarisation de la lumière sous l'action d'un courant électrique est encore un phénomène réversible, cependant on ne lui connaît pas de réciproque : on n'a jamais constaté qu'une rotation du plan de polarisation fasse naître un courant électrique dans un circuit voisin.

Le phénomène de M. Boltzmann, la variation du pouvoir diélectrique d'un gaz avec la pression, est un phénomène réversible; nous avons démontré l'existence du phénomène réciproque, qui est la contraction électrique des gaz; de même, dans chacun des problèmes traités plus haut, nous avons admis la réversibilité du phénomène étudié et trouvé par le calcul l'existence du phénomène réciproque.

Le sens du phénomène réciproque se trouve par une règle très simple : ce sens est toujours tel que *le phénomène réciproque tende à s'opposer à la production du phénomène primitif.*

On a vu, en effet, que la compression d'un gaz diminue le potentiel électrique d'un conducteur placé dans ce gaz; réciproquement la diminution du potentiel tend à produire une dilatation du gaz, et par conséquent à empêcher le mouvement du piston compresseur. De même, en pesant sur une tourmaline, on produit l'électrisation du cristal; réciproquement, cette électrisation est d'un sens tel, qu'elle fait naître des forces mécaniques qui s'opposent au raccourcissement du cristal. Lorsqu'on fournit de l'électricité à

une lame de verre, celle-ci se dilate; en vertu du phénomène réciproque, il se produit une diminution de capacité électrique qui tend à empêcher l'électrisation. Enfin, lorsque l'on échauffe une tourmaline, le cristal s'électrise; réciproquement cette électrisation est d'un sens tel, qu'elle produit une absorption de chaleur et tend par conséquent à empêcher l'échauffement. La loi de Lenz, qui régit les phénomènes d'induction, rentre évidemment dans la règle qui vient d'être donnée.

Lorsque l'on admet l'existence du phénomène réciproque, la règle qui permet d'en prévoir le sens est une conséquence du principe de l'équivalence : en effet, le phénomène réciproque est le mécanisme par lequel une forme de l'énergie est absorbée et transformée en énergie électrique ou mécanique. Mais, pour établir *l'existence* du phénomène réciproque, comme pour en trouver la loi, on a vu que le principe de l'équivalence ne suffit pas et qu'il faut y joindre le principe de la conservation de l'électricité.

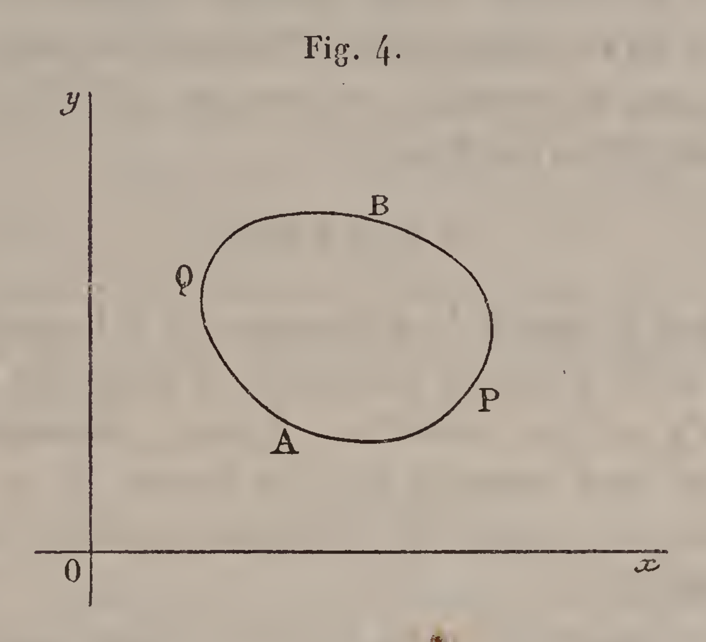
Note A.

Pour qu'une intégrale telle que $\int dm$ soit nulle toutes les fois qu'on l'étend à un cycle fermé, il faut et il suffit que la quantité placée sous le signe $\int$ soit une différentielle exacte. Ce théorème a été appliqué en Thermodynamique par sir W. Thomson et M. G. Kirchhoff.

En effet, soient x et y les variables indépendantes. Soient deux axes de coordonnées rectilignes Ox, Oy (*fig.* 4); prenons x et y pour coordonnées d'un point mobile P rapporté à ces axes; lorsque x et y varient d'une manière continue, le point P décrit une courbe continue, laquelle est fermée lorsque le cycle est fermé. Par hypothèse, la valeur de l'intégrale est nulle dans ce cas. Par conséquent, la valeur de l'intégrale obtenue en allant d'un point A à un point B quelconque de la courbe le long de l'arc APB est égale et de signe contraire à la valeur de l'intégrale obtenue en allant du point B au point A le long de l'arc BQA; par conséquent,

en allant du point A au point B, soit par l'arc ABP, soit par l'arc AQB, on obtient des intégrales dont les valeurs sont égales et de même signe. Or ces arcs sont quelconques; la valeur de l'intégrale est donc indépendante du chemin parcouru; elle ne dépend que des positions des points extrêmes A et B. Donc, si l'on représente

Fig. 4.



par x et y les coordonnées A d'un point B quelconque du plan, l'intégrale étendue jusqu'à ce point est une fonction de x et de y. La quantité placée sous le signe $\int$ est donc la différence de cette fonction; elle est, en d'autres termes, une différentielle exacte : c'est ce qu'il fallait démontrer.

Inversement, si dm est la différentielle d'une fonction de x et de y, l'intégrale définie $\int dm$ représente la variation de cette fonction; par conséquent, cette intégrale est nulle lorsque ses limites inférieures et supérieures sont égales.

Une expression différentielle quelconque ne satisfait pas en général à la condition d'intégrabilité et par conséquent, en l'intégrant le long d'une courbe fermée, on obtient un résultat qui est en général différent de zéro. Mais, lorsque $\int dm$ représente une quantité d'électricité, cette quantité, étendue à un cycle fermé, est toujours nulle : c'est l'expérience qui nous l'apprend. D'après le théorème qui vient d'être rappelé, on exprime le même fait d'expérience en écrivant que la condition d'intégrabilité est satisfaite.

Note B.

Lorsque, dans un phénomène ou dans une série de phénomènes, il y a production d'une certaine quantité de travail mécanique $\mathfrak{T}$, et qu'en même temps l'énergie électrique, contenue dans un système de réservoirs électriques, subit une diminution égale à $\int x\, dm$, je dis que l'on a

$$\mathfrak{T} = \int x\, dm,$$

quelle que soit la nature du phénomène, et à la condition seulement que le cycle parcouru soit fermé, c'est-à-dire à la condition qu'il n'y ait en définitive d'autre phénomène produit que ceux qui sont mesurés par les termes $\mathfrak{T}$ et $\int x\, dm$, et que l'état final du système soit d'ailleurs identique de tout point à son état initial.

En effet, je puis ramener les réservoirs électriques à leur état initial en me servant d'une machine électrique à influence et à condition de dépenser, pour faire fonctionner cette machine, une quantité de travail $-\mathfrak{T}'$. Cela fait, la production totale de travail est réduite à $\mathfrak{T} + \mathfrak{T}'$. Je dis que cette quantité est nécessairement nulle. En effet, le système tout entier, y compris cette fois l'ensemble des réservoirs électriques, étant ramené exactement à son état initial, la même série d'opérations peut recommencer indéfiniment; par conséquent, si la quantité $\mathfrak{T} + \mathfrak{T}'$ était positive, on aurait réalisé le moteur perpétuel; si elle était négative, on aurait un mécanisme qui détruirait une quantité indéfinie de travail sans en fournir l'équivalent.

On a donc nécessairement

$$\mathfrak{T} + \mathfrak{T}' = 0 \quad \text{ou} \quad \mathfrak{T} = -\mathfrak{T}'.$$

D'autre part, on sait que la quantité de travail $-\mathfrak{T}'$, nécessaire pour faire fonctionner la machine à influence, est identiquement, égale à $\int x\, dm$: c'est une identité qui résulte de la définition du potentiel x. On a, par suite, $\mathfrak{T} = \int x\, dm$: c'est ce qu'il fallait démontrer.

De même, si dans une série de phénomènes quelconques il y a

absorption d'une certaine quantité de travail mécanique, la quantité de travail absorbée est égale à l'accroissement de l'énergie électrique, à condition seulement que le cycle soit fermé. On le démontrerait par le même raisonnement, en supposant cette fois que la machine à influence fonctionne comme machine motrice.

Cette démonstration ne suppose pas que le phénomène considéré soit réversible.

Le théorème qui vient d'être démontré peut se traduire par une condition d'intégrabilité. En effet, en remplaçant $\mathfrak{T}$ par le symbole $\int d\mathfrak{T}$, on a $\int d\mathfrak{T} = \int x\,dm$ ou $\int (d\mathfrak{T} - x\,dm) = 0$, pour un cycle fermé. Cela revient à écrire (ainsi qu'on l'a vu dans la Note précédente) que la quantité placée sous le signe $\int$ est une différentielle exacte.

Note C.

Les deux principes de la conservation de l'électricité et de la conservation de l'énergie s'appliquent à l'analyse des phénomènes électrocapillaires présentés par une électrode de mercure. On en déduit, ainsi que je l'ai montré autrefois, deux relations [1], dont la première se trouve confirmée par des expériences récentes dues à M. R. Blondlot.

Cette première relation s'écrit

$$c = -\frac{\partial^2 A}{\partial x^2}, \tag{1}$$

c étant la capacité de polarisation par unité de surface d'une électrode de mercure, A étant la constante capillaire du mercure, et x la différence de potentiel entre ce métal et le liquide qui le baigne. A est une fonction de x, et j'ai démontré en 1877 [2], par des expériences que M. Blondlot et moi nous avons ensuite étendues à un grand nombre de liquides, que cette fonction A est la même quelle que soit la nature des liquides employés. Il doit donc en être de même de sa dérivée seconde, et par conséquent de la capacité c.

---

(1) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 1875.
(2) *Ibid.*, 1877.

M. Blondlot ([1]) a démontré par l'expérience que la capacité de polarisation du *platine* est indépendante de la nature du liquide qui le baigne, pourvu qu'on maintienne constante la valeur de x. Ainsi que le fait remarquer M. Blondlot, cette loi pouvait se prévoir d'après la formule (1), sans pourtant en être la conséquence nécessaire. En effet, il n'est pas démontré que le platine, corps solide, ait une constante capillaire, et par conséquent que la formule (1) lui soit applicable. La loi découverte par M. Blondlot ne pouvait donc être démontrée que par l'expérience; mais, une fois démontrée, cette loi est une confirmation indirecte de la formule (1) et par conséquent du principe de la conservation de l'électricité.

ÉTUDE DES CYANURES DOUBLES ANALOGUES AUX FERROCYANURES PRODUITS PAR LES MÉTAUX DE LA CLASSE DU FER;

PAR M. ARMAND DESCAMPS,

Docteur ès sciences, Professeur à l'École de Pharmacie de Nancy.

L'action des cyanures alcalins sur les cyanures métalliques donne lieu, comme on le sait, à deux ordres de phénomènes bien distincts. Tantôt on obtient de véritables cyanures doubles : tels sont ceux que forment le zinc, le nickel, l'argent, etc., avec le cyanure de potassium. Tantôt, au contraire, il en résulte des sels alcalins dont l'acide, de nature complexe et organométallique, est constitué par le métal intimement uni au cyanogène : les ferrocyanures et les ferricyanures en sont les meilleurs exemples.

A ce dernier groupe on peut rattacher les cyanures doubles formés par le platine et par quelques métaux de la classe du fer, le manganèse, le cobalt et le chrome.

([1]) Thèse pour le doctorat, *Journal de Physique*, 1881.

L'étude de ces composés a déjà été commencée par Gmelin, Berzélius, Rammelsberg, Hardten et Frésénius, et enfin par M. Balard; mais ces chimistes n'ont examiné que les sels analogues aux ferricyanures.

J'ai cru qu'il serait intéressant de compléter cette étude en cherchant les produits analogues aux ferrocyanures.

Commencé en 1868, dans une Thèse pour le doctorat ès sciences, ce travail a pu être terminé à l'École supérieure de Pharmacie de Nancy, grâce aux hivers rigoureux de 1878-79 et 1879-80.

CYANURE DE MANGANÈSE.

Manganocyanure de potassium.

On obtient le manganocyanure de potassium toutes les fois qu'on met une solution concentrée de cyanure de potassium, chauffée à 40° ou 50°, en contact, soit avec du protoxyde de manganèse, soit avec du carbonate, ou mieux du cyanure de manganèse, récemment précipités.

Au bout d'une demi-heure environ de contact, la liqueur jaune-paille qui en résulte, filtrée, abandonne par refroidissement des cristaux de manganocyanure de potassium.

Ce sel est d'un violet très foncé, cristallisé en tables carrées, comme le ferrocyanure de potassium. Il s'altère rapidement au contact de l'air, en absorbant de l'oxygène, et se décompose en manganicyanure et en sesquioxyde de manganèse.

On le conserve aisément dans une solution concentrée de cyanure de potassium ou dans l'alcool; desséché avec soin dans le vide et enfermé dans des tubes bien secs, on peut le garder sans qu'il se décompose.

Sous l'action de la chaleur et au contact de l'air, il se décompose en sesquioxyde de manganèse et en cyanate de potasse, comme le fait le cyanoferrure.

Les alcalis caustiques et les carbonates alcalins ne l'attaquent pas sensiblement.

Les acides même étendus le décomposent avec dégagement d'acide cyanhydrique.

Le véritable dissolvant de ce sel est le cyanure de potassium. Cette solution est jaunâtre et se conserve quelque temps à froid ; mais, si on la chauffe, elle s'oxyde rapidement avec formation de manganicyanure de potassium.

Le chlore, les hypochlorites et le permanganate de potasse oxydent immédiatement la solution de manganocyanure de potassium et le changent en manganicyanure.

L'hydrogène sulfuré est sans action sur ce sel et ramène à l'état de manganocyanure une solution de manganicyanure.

Le manganocyanure de potassium a pour formule

$$\begin{pmatrix} Mn \\ K \end{pmatrix} Mn Cy^3.$$

L'action de l'eau sur ce sel est assez intéressante et mérite quelque attention : quand on l'introduit dans l'eau, il commence par se dissoudre très rapidement, puis la dissolution se trouble en quelques instants et laisse bientôt déposer un abondant précipité vert ; l'eau retient en solution du cyanure de potassium.

Ce précipité vert recueilli, bien lavé et desséché à 100°, m'a présenté la composition suivante :

$$Mn^2 K Cy^3 = \begin{pmatrix} K \\ Mn \end{pmatrix} Mn Cy^3.$$

La décomposition du manganocyanure de potassium par l'eau peut donc s'exprimer par l'équation suivante :

$$2(K^2 Mn Cy^3) = Mn^2 K Cy^3 + 3 K Cy.$$

Ce composé vert s'obtient encore de plusieurs manières : d'abord en versant goutte à goutte un acide dans

une solution de manganocyanure; un excès d'acide le redissout.

On le forme aussi en précipitant un sel de manganèse par le manganocyanure de potassium, ce qui permet de le considérer comme un *manganocyanure de manganèse et de potassium*.

$$\left(\begin{matrix} K \\ Mn \end{matrix}\right) MnCy^3,$$

analogue au ferrocyanure de fer (*ferrosum*) et de potassium qu'on obtient par l'action de l'acide sulfurique étendu sur le ferrocyanure de potassium, ou bien encore en traitant un sel ferreux par le ferrocyanure.

Je citerai enfin un dernier mode de préparation direct et rapide de ce composé vert, d'autant plus précieux qu'il permet de préparer le manganocyanure de potassium en quelques instants et sans la moindre difficulté.

Lorsqu'on verse une dissolution de cyanure de potassium dans du chlorure de manganèse, on obtient un précipité blanc rosé de cyanure de manganèse MnCy.

Mais, en présence d'un léger excès de cyanure de potassium, ce précipité verdit rapidement, et on peut le laver par décantation et le recueillir. Ce précipité vert n'est autre que le sel vert dont je viens de parler. Il est très soluble dans le cyanure de potassium chauffé à 50° environ, et, si la solution est suffisamment concentrée, elle abandonne par refroidissement le manganocyanure de potassium en très beaux cristaux.

Ce mode de préparation du manganocyanure de potassium est non seulement rapide et d'une exécution facile, mais de plus il est général et peut s'appliquer à la préparation de tous les manganocyanures solubles, comme on le verra plus loin.

Il faut avoir soin toutefois d'opérer avec des dissolutions de cyanure alcalin très concentrées, car l'évaporation des liqueurs par le feu est impossible : le manganocyanure se

décomposant rapidement, dans ce cas, en manganicyanure et en sesquioxyde de manganèse.

Le sel vert dont je viens de parler précédemment est insoluble dans l'eau et l'alcool, altérable à l'air humide; mais, desséché à 100°, il se conserve très bien à l'abri de l'humidité.

Il est décomposé par les acides étendus avec dégagement d'acide cyanhydrique.

La potasse le décompose; il se précipite du protoxyde de manganèse hydraté, et la liqueur retient du manganocyanure de potassium en dissolution.

Voici en quelques mots la méthode que j'ai adoptée pour faire l'analyse du manganocyanure de potassium et celle du composé vert dont je viens de parler, le manganocyanure de manganèse et de potassium. Cette méthode m'a servi du reste pour les autres manganocyanures.

Le cyanogène a été dosé dans ses deux éléments; cependant le dosage du carbone présentait quelque difficulté en présence de la potasse que renfermaient ces composés. Je suis arrivé à avoir des résultats assez exacts en employant un procédé indiqué par M. Schaller, en 1864, pour le dosage du carbone dans le ferricyanure.

Ce procédé consiste à mêler la matière à analyser avec son poids environ de silice pure et calcinée, obtenue par la décomposition d'un silicate alcalin par un acide; on ajoute ensuite l'oxyde de cuivre et l'analyse se poursuit à la manière ordinaire.

Dans leurs analyses de tartrates renfermant des alcalis, MM. Dumas et Piria, en 1842, avaient indiqué l'acide antimonieux pour obtenir tout le carbone de leurs sels; enfin, plus récemment, M. Cloëz s'est servi avec avantage, dans le même but, d'acide tungstique.

Pour doser le manganèse et le potassium, je m'y suis pris de la manière suivante.

Une quantité convenable de la matière à analyser, des-

séchée avec soin à 100°, était introduite et pesée dans un creuset de platine; j'y ajoutais ensuite de l'acide sulfurique pur en léger excès, pour saturer le manganèse et le potassium. Il se produit aussitôt un dégagement d'acide cyanhydrique, et il faut avoir soin de fermer le creuset de platine avec son couvercle, afin d'éviter toute projection.

La réaction terminée, je chauffais le creuset au rouge sombre, pour chasser l'excès d'acide sulfurique.

Si l'opération a été bien menée, on trouve après refroidissement, au fond du creuset, un culot blanc entièrement soluble dans l'eau, constitué par les deux sulfates de manganèse et de potassium.

Il faut avoir soin de ne pas trop chauffer, pour éviter une décomposition partielle du sulfate de manganèse. Le creuset refroidi, pesé, donne le poids des deux sulfates. Ce poids connu, il ne reste plus qu'à dissoudre ces sulfates dans l'eau bouillante et précipiter à chaud le manganèse par le carbonate de soude. Le manganèse est alors dosé à l'état de

$$Mn^3O^4.$$

Enfin, son poids étant connu, on en déduit facilement par le calcul le poids du potassium.

Cette méthode, assez rapide, m'a toujours donné des résultats satisfaisants.

Dosage du cyanogène employé pour tous les sels de ce travail.

Le cyanogène contenu dans ces divers cyanures a été dosé par la méthode suivante, indiquée par M. Hersch dans le *Traité de Chimie organique* de Gerhardt (t. I, p. 304).

La substance à analyser est placée dans un petit ballon avec quelques morceaux de zinc pur et de l'eau.

Le col du ballon reçoit un bouchon percé de deux trous dont l'un reçoit un tube de sûreté, tandis que l'autre, re-

courbé à deux angles droits, va se rendre dans un flacon contenant une solution de nitrate d'argent.

On verse de l'acide sulfurique dans le tube de sûreté, de manière à dégager de l'hydrogène.

Sous l'influence de ce gaz naissant, le cyanogène est rapidement converti en acide cyanhydrique et va se rendre dans la solution de nitrate d'argent, qu'il précipite à l'état de cyanure d'argent, qu'on recueille sur un filtre et qu'on pèse après l'avoir lavé à l'eau distillée et bien séché.

Si l'on a eu soin de prendre un filtre un peu d'avance et bien desséché, on peut le peser. Il vaut mieux chauffer un peu la solution de nitrate en excès, pour faciliter l'agglomération du chlorure d'argent, et laver par décantation dans une petite capsule peu sèche d'abord. On peut ainsi avoir une grande précision.

C'est du reste celui que j'ai employé pour tous mes dosages de cobaltocyanure et chromocyanure.

Analyse du manganocyanure de potassium.

Poids de la matière, 0,936. Poids des deux sulfates, 1,266.

	Trouvé.	Calculé.
Poids de Mn^3O^4	0,187	0,194

d'où l'on tire

MnO,SO^3	0,367
KO,SO^3	0,899

et enfin

	Trouvé.	Calculé.
Mn	0,134	0,140
K	0,403	0,398

Dosage du carbone.

Première analyse : poids de la matière, 1,643.

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	0,313	0,322

Deuxième analyse : Poids de la matière, 1,737.

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.................	0,333	0,340

Analyse du composé vert.

Poids de la matière, 1,202. Poids des deux sulfates, 1,671.

Mn^3O^4........................ 0,523

d'où

MnO,SO^3..................... 1,035

KO,SO^3...................... 0,636

et enfin

	Trouvé.	Calculé.
Mn.....................	0,377	0,384
K......................	0,285	0,273

Dosage du carbone.

Poids de la matière, 1,317.

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.................	0,269	0,275

Acide manganocyanhydrique.

On prépare cet acide en décomposant par l'hydrogène sulfuré le manganocyanure de plomb tenu en suspension dans l'eau. L'opération terminée, on filtre pour séparer le sulfure de plomb et on obtient ainsi un liquide parfaitement incolore : c'est une dissolution, dans l'eau, d'acide manganocyanhydrique.

Cette dissolution s'altère assez rapidement à la température ordinaire et se décompose en acide cyanhydrique, en même temps qu'il se dépose un précipité rose qui paraît n'être constitué que par du protoxyde de manganèse hydraté.

Si l'évaporation de la dissolution précédente a été opérée

assez rapidement dans le vide, on obtient de petites houppes de cristaux incolores d'acide manganocyanhydrique. Ces cristaux sont un peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Ils sont excessivement altérables.

Combinaison du manganocyanure de potassium avec le cyanoferrure de potassium.

Cette combinaison a été obtenue en faisant digérer à 60° du cyanoferrure de manganèse dans une solution concentrée de cyanure de potassium. Après un quart d'heure de contact, la liqueur filtrée a laissé déposer par refroidissement d'abondantes paillettes cristallines de couleur verte, constituant une combinaison du manganocyanure de potassium avec le ferrocyanure de potassium.

La réaction qui leur a donné naissance est facile à expliquer.

L'oxyde de manganèse combiné primitivement avec l'acide ferrocyanhydrique a été remplacé par la potasse prise au cyanure de potassium, et enfin cet oxyde, se trouvant libre, s'est combiné au cyanure de potassium pour former le manganocyanure.

Les deux sels ainsi formés ont cristallisé ensemble.

Ces cristaux verts sont très altérables à l'air humide; ils le sont moins cependant que le manganocyanure de potassium, mais on les conserve assez aisément dans une solution concentrée de cyanure de potassium ou mieux encore dans l'alcool.

Ils sont très solubles dans l'eau, mais leur solution ne tarde pas à se décomposer; le manganocyanure se change, comme nous l'avons vu plus haut, en $\left(\begin{matrix}Mn\\K\end{matrix}\right) Mn\,Cy^3$, composé vert qui se dépose, et en KCy, qui reste dissous, mêlé au ferrocyanure de potassium non altéré.

La liqueur filtrée, colorée en jaune, présente toutes les réactions du cyanoferrure de potassium.

On peut encore obtenir cette combinaison d'une autre manière en faisant cristalliser un mélange de ferrocyanure de potassium et de manganocyanure dissous, tous deux dans une solution concentrée de cyanure de potassium.

Combinaison du manganocyanure de potassium avec le chlorure de potassium.

Cette combinaison s'obtient en abandonnant à la cristallisation une dissolution de manganocyanure dans le cyanure de potassium, à laquelle on a ajouté un peu de chlorure de potassium.

Elle se présente en petits cristaux bleus, altérables à l'air, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Leur solution dans l'eau s'altère promptement par la décomposition du manganocyanure ; l'eau retient un mélange de cyanure et de chlorure de potassium.

Ces cristaux se conservent sans altération dans l'alcool.

On peut obtenir une combinaison analogue avec l'iodure de potassium.

Manganocyanure de sodium.

Cristaux d'un bleu foncé, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et présentant les mêmes propriétés que le sel de potassium.

On le prépare de la même façon, en remplaçant le cyanure de potassium par celui de sodium.

La dissolution dans l'eau s'altère aussi rapidement que celle du sel de potassium.

Il se forme un précipité vert, dont la composition est représentée par la formule suivante :

$$Mn^2NaCy^3 = \begin{pmatrix} Mn \\ Na \end{pmatrix} MnCy^3.$$

L'eau retient en dissolution du cyanure de sodium.

Manganocyanure de baryum.

Ce sel s'obtient en chauffant légèrement du carbonate de manganèse, de l'oxyde ou mieux du cyanure de manganèse avec une dissolution concentrée de cyanure de baryum ; après un quart d'heure de contact environ, on filtre la dissolution et on la soumet à une évaporation rapide sous une cloche dans laquelle on fait le vide ; sans cette précaution, le cyanure de baryum, s'altérant rapidement, active la décomposition du manganocyanure, et il est impossible d'obtenir des cristaux.

Quand les cristaux sont formés, on décante l'eau mère et on lave ces derniers à plusieurs reprises avec l'alcool ; puis on les conserve dans l'alcool, qui les préserve de toute altération.

Le manganocyanure de baryum se présente en petits cristaux d'un bleu très foncé, translucides, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Ces cristaux sont très altérables à l'air et se décomposent par oxydation en sesquioxyde de manganèse et en manganicyanure de potassium, qui est rouge.

Les acides décomposent ce sel avec dégagement d'acide cyanhydrique. Le chlore se transforme rapidement en manganicyanure.

La décomposition par l'eau est identique avec celle que présente le sel de potassium ; il se dissout d'abord très rapidement ; puis la liqueur se trouble bientôt et laisse déposer une poudre verte, tandis que l'eau retient du cyanure de baryum.

La composition de ce sel vert est exprimée par la formule suivante :

$$Mn^2BaCy^3 = \binom{Mn}{Ba} MnCy^3.$$

C'est le manganocyanure de baryum et de manganèse.

Ce sel s'altère au contact de l'eau ou de l'air humide; mais, bien desséché, il se conserve sans altération.

On peut aussi préparer ce composé vert d'une façon plus expéditive en précipitant un sel de manganèse par une dissolution concentrée de cyanure de baryum. Le précipité de cyanure de manganèse formé d'abord verdit très rapidement en se déposant; il suffit de le laver par décantation et de le recueillir sur un filtre; ce précipité est très soluble dans le cyanure de baryum et forme de suite le manganocyanure du baryum.

Manganocyanure double de baryum et de potassium.

Ce sel s'obtient très rapidement, en dissolvant le composé vert dont nous venons de parler, $\binom{Mn}{Ba} MnCy^3$, dans une solution concentrée de cyanure de potassium.

Je l'ai encore obtenu en dissolvant dans le cyanure de baryum le manganocyanure de manganèse et de potassium $\binom{Mn}{K} MnCy^3$ dont il a été parlé plus haut.

Par l'un et l'autre de ces deux procédés, on obtient, par évaporation des liqueurs, de petits cristaux bleuâtres, solubles dans l'eau, très altérables, et qu'on peut conserver dans l'alcool.

C'est le manganocyanure de baryum et de potassium.

Manganocyanure de strontium.

J'ai préparé ce sel de la même manière que le manganocyanure de baryum, auquel il ressemble complètement. Même couleur, même altérabilité.

La solution dans l'eau se décompose rapidement, en donnant le composé vert analogue : *manganocyanure de strontium et de manganèse* $\left(\begin{matrix} St \\ Mn \end{matrix}\right) Mn Cy^3$.

Manganocyanure de calcium.

Ce sel présente la plus grande analogie avec le sel de baryum. Même préparation, même couleur, mêmes propriétés.

Lorsqu'on verse dans un sel de manganèse une dissolution concentrée de cyanure de calcium, il ne se forme d'abord aucun précipité; mais, au bout de quelques minutes, la liqueur claire se trouble subitement et laisse déposer par le repos un précipité vert qu'on peut facilement laver par décantation et recueillir sur un filtre. Desséché à 100°, ce précipité présente la composition suivante :

$$Mn^2 Ca Cy^3 = \left(\begin{matrix} Mn \\ Ca \end{matrix}\right) Mn Cy^3.$$

C'est le manganocyanure de manganèse et de calcium. Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool, très altérable à l'air humide; mais il se dissout parfaitement dans le cyanure de calcium, et la liqueur colorée qui en résulte, évaporée dans le vide, abandonne des cristaux d'un bleu très foncé de manganocyanure de calcium.

Ce sel est très soluble dans l'eau; mais cette dissolution se décompose rapidement et de la même manière que les sels de potassium et de baryum examinés précédemment.

Le manganocyanure de calcium est déliquescent, très altérable au contact de l'air; il se conserve assez bien dans l'alcool.

Si l'on dissout dans le cyanure de potassium ou dans le cyanure de baryum le composé vert $\left(\begin{matrix} Mn \\ Ca \end{matrix}\right) Mn Cy^3$ dont je viens de parler, on obtient des manganocyanures doubles à base de calcium et de potassium ou de baryum.

Ces sels doubles ont la même couleur bleue caractéristique des manganocyanures alcalins et terreux.

Manganocyanures de baryum et de strontium.

Un poids déterminé de la substance a été traité par un léger excès d'acide sulfurique étendu, qui donne immédiatement du sulfate de manganèse et du sulfate de baryte ou de strontiane.

Aussitôt la réaction terminée, on étend d'eau et on filtre la liqueur.

Les sulfates de baryte ou de strontiane restent sur le filtre; on les lave avec soin, puis on les dose à la manière ordinaire.

La liqueur réunie aux eaux de lavage est précipitée à chaud par le carbonate de soude et permet de doser le manganèse à l'état de Mn^3O^4.

Résultats donnés par l'analyse.

Ba^2MnCy^3 ($p = 1,317$).

	Trouvé.	Calculé.
BaO, SO^3	1,273	1,265
Mn^3O^4	0,203	0,207
Carbone ($p = 1,533$)	0,223	0,227

$BaMn^2Cy^3$ ($p = 1,113$).

	Trouvé.	Calculé.
BaO, SO^3	0,639	0,643
Mn^3O^4	0,413	0,421
Carbone ($p = 1,619$)	0,282	0,289

St^2MnCy^3 ($p = 1,185$).

	Trouvé.	Calculé.
StO, SO^3	1,128	1,126
Mn^3O^4	0,225	0,234
AgCy ($p = 0,865$)	1,793	1,801

$StMn^2Cy^3$ ($p = 1,203$).

	Trouvé.	Calculé.
StO, SO^3	0,619	0,624
Mn^3O^4	0,511	0,519
$AgCy$ ($p = 0,704$)	1,589	1,601

Analyse de $K^2MnCy^3 + KCl$:

	Trouvé.	Calculé.
$AgCl$ ($p = 0,885$)	0,482	0,491
$AgCl$ ($p = 1,021$)	0,559	0,567

Manganocyanure de calcium.

Je n'ai pu pour ce sel suivre le mode d'analyse indiqué pour les sels de baryum et de strontium, à cause de la solubilité plus considérable du sulfate de chaux dans l'eau.

J'ai suivi la même marche que pour le sel de sodium : traiter par l'acide azotique, évaporer et calciner. En traitant par l'eau, le nitrate de chaux seul se dissout, et l'oxyde de manganèse, resté insoluble, se dose directement. La dissolution de nitrate de chaux, additionnée d'acide sulfurique, évaporée à siccité et calcinée, a permis de doser la chaux à l'état de sulfate.

Ca^2MnCy^3 ($p = 1,209$).

	Trouvé.	Calculé.
Mn^3O^4	0,311	0,317
CaO, SO^3	1,119	1,129
$AgCy$ ($p = 0,521$)	1,425	1,439

$CaMn^2Cy^3$ ($p = 1,338$).

	Trouvé.	Calculé.
Mn^3O^4	0,661	0,667
CaO, SO^3	0,587	0,594
$AgCy$ ($p = 0,619$)	1,617	1,626

Réactions des manganocyanures avec les solutions métalliques.

Manganocyanure de zinc : précipité violet obtenu par

double décomposition insoluble dans un excès de réactif; desséché avec soin, il se conserve.

Le sel de cadmium a la même couleur et s'obtient de la même façon.

Le sel d'alumine est bleuâtre.

Celui de manganèse est le précipité vert $\begin{pmatrix} Mn \\ K \end{pmatrix} MnCy^3$ déjà indiqué.

Le sel de cobalt est un précipité brun rougeâtre.

Le sel de plomb est un précipité jaune, facile à dessécher et à conserver.

Le sel de cuivre est un précipité brun rougeâtre.

On peut aussi réduire les manganicyanures par l'hydrogène naissant fourni par l'amalgame de sodium et obtenir le manganocyanure, qu'on fait cristalliser au moyen de l'alcool à 60°.

Cobaltocyanure de potassium.

J'avais déjà, en 1869, indiqué la formule du cobaltocyanure de potassium et publié une analyse de ce sel dans ma Thèse; mais la difficulté que j'avais éprouvée à préparer un sel qui se décompose en présence de grandes quantités d'eau, presque instantanément, et qui redoute la température de 10° à 12°, m'a engagé à recommencer mes expériences.

J'arrive maintenant à le préparer facilement en employant le chlorure de cobalt à la place de l'azotate.

Je prépare de même façon les cobaltocyanures de baryum et de calcium.

En les desséchant dans le vide, on peut les conserver quelque temps, bien que leur couleur devienne rouge, mais sans s'altérer par la seule perte de l'eau qu'ils retenaient.

Les sels de plomb sont assez stables pour m'avoir permis aussi de les analyser.

Enfin le composé vert que j'obtiens aussi avec les sels, bien que je me sois assuré de l'absence absolue du nickel, se conserve plus facilement que ses sels de potasse.

La condition indispensable pour réussir est de refroidir les liqueurs, et j'ai profité du froid continu de cet hiver pour réaliser mon travail.

Les cyanures alcalins ou terreux, en solution aqueuse assez concentrée, refroidie à 0°, introduite peu à peu et graduellement dans une solution refroidie de chlorure de cobalt, déterminent un précipité rougeâtre de cyanure cobalteux. Ce précipité verdit bientôt par une nouvelle addition et devient enfin parfaitement vert par formation d'une certaine quantité de cobaltocyanure et réaction simultanée sur le cyanure de cobalt.

Ce sel est le cobaltocyanure de cobalt et de potassium $\begin{pmatrix} K \\ Co \end{pmatrix} Co\,Cy^3$.

On peut le laver avec soin à l'eau froide et enlever tout le chlorure de potassium ou autre formé.

Ce composé vert, introduit alors soit dans KCy, BaCy, CaCy en dissolution concentrée, se dissout en donnant une liqueur rouge foncé et très vif.

Cette dissolution, si on la chauffe, se décolore assez vite.

Mais, maintenue à 0° et additionnée d'alcool, le lendemain on trouve cristallisé un beau sel d'un violet améthyste très foncé, qui peut être lavé à l'eau alcoolisée et à l'alcool concentré.

C'est le cobaltocyanure de potassium, de baryum ou de calcium.

Ils ont tous la même couleur.

Ce sel, desséché dans l'acide sulfurique, devient anhydre, et sa couleur devient rouge.

Il est, sous cette forme, facile à conserver dans des flacons secs, et peut servir, en le dissolvant dans un peu d'eau, à étudier ses réactions.

Insoluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone et le pétrole. Décomposé immédiatement par les acides.

Les alcalis donnent le composé vert.

Recomposé par une grande quantité d'eau et par une élévation de la température.

Voici les réactions que les cobaltocyanures alcalins et terreux donnent avec quelques solutions métalliques :

Sulfate de zinc : précipité rouge assez stable, insoluble dans un excès de réactif.

Sulfate d'alumine : précipité rouge et gélatineux.

Sulfate de cadmium : précipité rose.

Acétate de plomb : précipité jaune très stable, se lavant et pouvant servir à l'analyse.

Azotate d'argent : précipité rose.

Bichlorure de mercure : précipité orangé.

K^2CoCy^3 ($p = 0,954$) :

	Trouvé.	Calculé.
Poids des deux sulfates.......	1,283	1,292
Co.........................	0,145	0,151
AgCy ($p = 0,493$)..........	1,058	1,067

$\begin{pmatrix} K \\ Co \end{pmatrix} CoCy^3$ ($p = 1,137$) :

	Trouvé.	Calculé.
Poids des deux sulfates.......	1,556	1,562
Co.........................	0,369	0,380
AgCy ($p = 0,576$)..........	1,281	1,294

Cobaltocyanure de baryum.

J'ai obtenu ce sel au moyen du chlorure de cobalt et du cyanure de baryum.

Il présente tous les caractères du sel de potassium.

Comme lui, il donne les mêmes précipités, et je signale entre autres le précipité vert obtenu avec les sels de baryte (Ba) $CoCy^3$. Son sel de plomb est jaune : (Pb^2) $CoCy^3$.

J'ai pu obtenir l'acide cobaltocyanique anhydre, incolore, mais il s'altère rapidement.

Cobaltocyanure de strontium.

Préparé de la même façon que le précédent et en tout semblable.

J'ai pu aussi combiner ce corps avec le ferrocyanure de potassium et obtenir un composé vert parfaitement cristallisé, qui présente toutes les réactions données pour le même composé obtenu avec le manganocyanure de potassium.

Chromocyanure.

Le chromocyanure est très instable et exige une température très basse pour se produire et se conserver.

J'ai pu préparer le sel de plomb et celui de potasse et les conserver assez de temps pour les analyser; mais la cessation des froids m'a empêché d'en conserver jusqu'à cette époque.

Je prépare ce sel en précipitant le sulfate chromeux par l'acétate de soude.

Je prépare de l'alun de chrome et je le réduis par le zinc. Ce sel, bleu, maintenu dans une atmosphère d'acide carbonique, précipite par l'acétate de soude; on obtient un précipité rouge facile à laver sous l'eau saturée de CO^2.

Ce sel est introduit par petites portions dans une solution concentrée de cyanure de potassium bien refroidie.

Il se dissout, et la liqueur, additionnée d'alcool froid, laisse déposer un précipité cristallin d'un bleu ressemblant à celui du manganocyanure.

La solution de ce sel est rouge. Si l'on introduit lentement le cyanure dans l'acétate chromeux, on aperçoit, comme pour le sel de cobalt et le sel de manganèse, la formation passagère d'un composé vert intermédiaire, chromocyanure de chrome et de potassium, qui se dissout dans un excès de cyanure et donne une liqueur rouge en cristallisant en cris-

taux bleus très larges, ainsi que j'ai pu l'obtenir cette année.

Le chromocyanure de potassium est soluble dans l'eau et s'altère si l'on élève la température ou si on l'étend d'eau, insoluble dans l'alcool et la plupart des autres liquides (pétrole et chloroforme).

Voici les réactions qu'il donne avec les solutions métalliques.

BaCl...........	Précipité rougeâtre.
ZnCl...........	Précipité rougeâtre altérable.
PbO	Précipité jaune assez stable.

Le chromocyanure de baryum que j'ai préparé, mais que je n'ai pu encore analyser, présente les mêmes propriétés que le chromocyanure de potassium et, comme lui, forme un composé vert intermédiaire.

En résumé, il est à remarquer que, tandis que les manganicyanure, cobalticyanure et chromicyanure ont des couleurs différentes, les trois manganocyanure, cobaltocyanure et chromocyanure présentent une couleur variant du bleu au violet; que leur solution aqueuse est jaune pour le manganocyanure et rouge pour les deux autres; qu'ils forment tous les trois un composé intermédiaire avec le potassium qui est vert, et qu'enfin leur sel de plomb est jaune avec quelques variétés de nuances.

Les corps oxydants agissent rapidement sur ces trois composés et les peroxydent rapidement.

Chromocyanures de potassium, de strontium et de baryum.

Les froids de cet hiver m'ont permis de terminer mes expériences.

J'ai, en effet, pu arriver à faire précipiter de mes vases jusqu'à 50^{gr} de chromocyanures obtenus avec les cyanures de potassium, de baryum et de strontium, en ajoutant une

grande quantité d'alcool à 60° dans le cyanure rouge formé et laissant à la gelée en évitant le contact de l'air; de cette façon, les cristaux se forment rapidement du soir au matin.

Ils m'ont tous donné des cristaux d'un bleu ressemblant au manganocyanure, et j'ai pu avec ces sels compléter mes analyses, qui déterminent définitivement la formation de ces composés.

Seulement ils se conservent difficilement, le sel vert surtout.

Je suis arrivé à dessécher dans le vide et sur l'acide sulfurique mes sels et le sel jaune de plomb, et j'ai pu ainsi contrôler leur constitution. Ces sels ont tous été analysés.

Il est remarquable de voir que la stabilité de ces sels décroît du manganèse au cobalt et surtout au chrome.

Réactions du chromocyanure.

Sel de zinc : précipité rouge insoluble dans un excès de réactif. Sel de plomb : précipité jaune. Sel de bioxyde de mercure : précipité bleu verdâtre; avec le protoxyde de fer : précipité rouge, devenant bientôt rouge brique. Formation de chromocyanure.

Les autres réactions sont indécises, par la décomposition du sel en présence des sels acides.

En réalité, il est curieux de voir que tous ces sels, qui présentent une grande analogie de couleur, tenant du bleu améthyste et d'un bleu plus foncé, ont des solutions jaunes pour le manganocyanure, rouges pour le cobaltocyanure et rouges pour le chromocyanure, formant tous un sel vert mixte avec leur propre cyanure et un sel de plomb jaune. C'est un caractère commun à tous les trois et qui les caractérise.

Les sels de plomb ont surtout été analysés parce qu'ils

se conservent très bien : ce sont les cobaltocyanures de plomb et les chromocyanures de plomb.

Grâce à l'hiver rigoureux de 1879-80, j'ai pu terminer mes chromocyanures et même j'ai pu en conserver quelques-uns dans du pétrole desséché.

J'ai pu alors terminer toutes mes analyses.

Composés analogues aux nitroferricyanures.

J'ai réussi, en faisant passer un courant de bioxyde d'azote dans le manganocyanure, le cobaltocyanure et le chromocyanure, à obtenir des liqueurs colorées qui, traitées par l'alcool étendu et concentrées, m'ont donné des cristaux rouges pour le manganèse, jaunes avec le cobalt, jaune orangé avec le chrome. Ces sels contiennent tous le radical azotyle combiné et sont les analogues des nitroprussiates.

Je dois ajouter cependant qu'ils n'agissent pas sur les sulfures comme le nitroprussiate ordinaire pour les colorer en pourpre.

SUR LA RÉSISTANCE ÉLECTRIQUE DU VIDE;

PAR M. E. EDLUND.

I.

On a généralement admis que le vide offre un manque total de conductibilité électrique, et l'on possède de longue date des expériences qui semblent militer en faveur de la justesse de cette opinion. Il a été fait de temps à autre une foule de recherches en vue de découvrir l'état réel de la question. Cette dernière est, en effet, d'une importance majeure à plusieurs égards. Les corps célestes sont séparés les uns des autres par un espace dans lequel, autant qu'on le sait, il n'existe pas d'autre matière que l'éther lumineux. C'est un fait généralement connu à l'heure actuelle,

que les taches solaires exercent une influence sensible sur l'aurore boréale et sur l'état magnétique de la terre, ou que tous ces phénomènes tirent leur origine d'une cause cosmique commune. Or, si l'espace entre les corps célestes était parfaitement non conducteur, il serait difficile de comprendre la possibilité d'une corrélation directe entre ces phénomènes; car il ne serait guère possible qu'une action appréciable d'induction électrique pût se faire sentir à une si grande distance, et l'on peut tout aussi peu voir, dans la corrélation observée, une action secondaire de la modification insignifiante du rayonnement calorique qui pourrait être produite par le nombre et la grandeur variables des taches solaires. Il est désormais difficile de douter que les aurores boréales doivent leur naissance à des courants électriques passant par l'atmosphère terrestre; mais on a parfois observé une lumière aurorale tirant son origine d'une hauteur si considérable au-dessus de la surface terrestre, que l'air doit être, à cette altitude, d'une ténuité dépassant de beaucoup celle qu'il est possible de produire à l'aide des meilleurs appareils de nos laboratoires. Cette lumière aurorale montre que l'air raréfié de ces hautes régions doit nécessairement être conducteur, vu qu'il transmet des courants électriques, quoique les expériences de nos laboratoires conduisent à admettre que l'air d'une densité correspondante ne conduit pas l'électricité [1].

---

[1] Warren de la Rue et H.-W. Muller n'ont pas pu, avec une pile de 11 000 éléments, faire traverser par le courant de l'hydrogène ayant une pression de $0^{mm},00055$ de mercure. Suivant les calculs, cette pression correspond à la pression atmosphérique à une hauteur de 81,47 milles anglais au-dessus de la surface terrestre. L'électricité passant plus facilement à travers l'hydrogène qu'à travers l'air, il résulterait donc des expérienees négatives précitées qu'aucune décharge électrique ne peut avoir lieu à cette altitude (*Nature*, t. XXII, p. 33; 1880).

Se fondant sur ses expériences, Plücker porte à 9 milles géographiques la hauteur maxima, au-dessus de la Terre, à laquelle les aurores boréales peuvent se produire (*Poggendorff's Annalen*, t. 116, p. 53; 1862).

L'aurore boréale intense qui eut lieu le 28 août 1859, s'est étendue,

La question de savoir si l'électricité a besoin ou non d'une matière pondérable ordinaire pour se propager d'un endroit à l'autre a été très discutée, et elle est d'une grande importance au point de vue de la théorie. S'il pouvait y être fait une réponse satisfaisante, la question de la résistance électrique du vide se trouverait naturellement aussi résolue. Il est malheureusement impossible de produire un vide absolu, de façon à résoudre la première question par une simple expérience; il se présente en outre, dans les expérimentations, diverses circonstances agissant sur elles d'une façon perturbante, et dont les effets sont difficiles à calculer. Il vaudra donc la peine d'essayer d'obtenir, par l'exposé synoptique et la discussion des recherches déjà faites, quelques points d'appui pour l'appréciation correcte de cette importante question.

II.

Walsh prit un tube de verre ployé en arc par le milieu, de façon que les deux branches se trouvassent parallèles;

---

suivant les calculs de Loomis, à 534 milles anglais au-dessus de la surface de la Terre, et celle qui s'est montrée le 2 septembre suivant, à 495 milles anglais au-dessus de la même surface (*American Journal of Science and Arts*, n° 5, t. XXXII, p. 318; 1861). D'après des observations faites sur vingt-huit aurores boréales, le professeur Newton a calculé que la hauteur en a varié entre 33 et 281 milles anglais, et que leur altitude moyenne au-dessus de la Terre a comporté 130 milles anglais (*Nature*, t. XXII, p. 291; 1880). Le calcul d'observations simultanées effectuées à Berlin et à Christiansand (Norwège) sur l'aurore boréale intense du 7 janvier 1831 a permis à Hansteen d'évaluer à 26 milles géographiques la hauteur de cette aurore boréale au-dessus de la surface terrestre (J. Muller, *Lehrbuch der kosmischen Physik*, Brunsvig, 1861). La circonstance que l'aurore boréale en question, vue à Upsal avec sa couronne au zénith magnétique (*Poggendorff's Annalen*, t. XXII) a dû présenter une altitude considérable au-dessus de la surface de la Terre, paraît résulter du fait qu'elle était simultanément visible à Madrid (*Verzeichniss beobachteter Nordlichter*, von Fritz; Wien, 1873). Lemström (*Bulletin* (Ofversigt) *des Travaux de l'Académie des Sciences de Suède pour* 1869) a montré, du reste, qu'il peut se présenter aussi, principalement dans les régions polaires, des rayons auroraux à une faible distance de la surface terrestre.

il le remplit de mercure et le plaça verticalement avec l'arc formé par les deux branches tourné en haut, chaque branche plongeant dans deux cuvettes isolées remplies de mercure. Le mercure des tubes s'abaissait alors et formait un vide de plusieurs pieds de longueur entre les colonnes verticales de mercure. Quand on chargeait alors l'une des cuvettes d'électricité, celle-ci passait avec une lumière violette par le vide en arc, et le mercure de l'autre cuvette se montrait électrique. Lorsque, au contraire, le mercure était soigneusement bouilli dans le tube afin de chasser les traces de gaz ou d'humidité, le phénomène lumineux ne se présentait pas, et le mercure du second vase n'offrait aucune trace d'électricité. Ainsi, le vide privé d'air et d'humidité se montrait parfaitement isolant. L'expérience eut lieu en présence de Franklin, de Smeaton, de de Luis et de plusieurs autres savants ([1]).

Morgan fit une expérience dans le même but, quoique avec l'emploi d'un autre procédé. Il remplit de mercure un tube de verre qu'il plaça verticalement dans une cuvette remplie du même métal. Cette cuvette pouvait se fermer hermétiquement au moyen d'une plaque de métal, et l'air au-dessus du mercure être enlevé par une pompe pneumatique. Quand cela avait lieu, le mercure du tube vertical s'abaissait en laissant un vide après lui. L'extrémité supérieure du tube était recouverte d'une feuille d'étain à l'extérieur. Quand cette lame recevait de l'électricité du conducteur d'une machine électrique, l'intérieur du tube devenait aussi électrique par influence, et cette électricité passait avec une lumière verte et violette par le vide et la colonne de mercure, à la cuvette. Cela avait lieu quand le tube avait été rempli de mercure sans l'emploi de précautions spéciales. Lorsque, au contraire, on avait soigneusemente bouilli ce dernier, le vide obtenu paraissait être isolant ([2]).

([1]) *Gilbert's Ann.*, t. XI, p. 161.
([2]) *Phil. Trans. for* 1785.

Paul Ermann se servit, pour la recherche de la résistance du vide, d'un baromètre à cuvette ordinaire dans lequel on avait fait soigneusement bouillir le mercure, et où le vide était mis en communication électrique avec l'extérieur par un fil de platine soudé au verre dans l'extrémité supérieure du tube ([1]). La cuvette de mercure était reliée à un électroscope sensible. Quand on électrisait le fil de platine, l'électroscope ne montrait aucune trace d'électricité. Ainsi, le vide de Torricelli paraissait également ici être non conducteur. Davy obtint le même résultat par une expérience semblable, dans laquelle deux fils fins très mobiles étaient fixés à un fil de platine soudé au tube ([2]). Quand l'électricité était communiquée à celui-ci, les fils fins divergeaient et maintenaient cette divergence sans modification. Ils auraient dû se remettre au contraire en contact si le vide avait été conducteur. E. Becquerel s'est livré à une expérience semblable qui a conduit aux mêmes résultats ([3]).

Masson se servit, pour ses expériences, du vide de Torricelli dans un baromètre où le mercure avait bouilli avec soin ([4]). Deux fils de platine étaient soudés à la partie du tube qui entourait le vide. Masson essaya en vain de produire une décharge entre ces fils au moyen d'un appareil d'induction de Ruhmkorff, mis en activité par une forte pile, et il infère de cette expérience que le vide absolu doit être considéré comme non conducteur électrique. Des remarques très justes ont été faites par Gaugain ([5]) contre les résultats d'une expérience plus récente, dans laquelle Masson réussit à faire passer par le vide de Torricelli le courant d'un fort appareil inducteur de Ruhmkorff ([6]).

([1]) *Gilbert's Ann.*, t. XI, p. 164. — Riess, *Die Lehre von der Reibungelektricität*, t. I, p. 39.

([2]) *Phil. Trans. for* 1822. — Riess, *loc. cit.*, p. 42.

([3]) Mascart, *Traité de l'électricité statique*, t. II, p. 100.

([4]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXI, p. 312-315.

([5]) *Comptes rendus*, t. XLI, p. 152.

([6]) *Ibid.*, t. XXXVI, p. 255.

Il reste toujours dans l'espace de Torricelli de la vapeur mercurielle au-dessus de la colonne de mercure; ce n'est donc pas un vide absolu. Pour en obtenir un plus complet, Gassiot [1] se servit du procédé suivant : par un tube de verre muni de fils de platine à ses extrémités, et dans lequel une certaine quantité de potasse avait été introduite, il fit passer un courant d'acide carbonique pur, jusqu'à ce que l'on pût admettre que tout l'air avait été chassé; ensuite l'acide carbonique fut raréfié au moyen d'une pompe pneumatique et l'on ferma le tube. En reliant maintenant les deux fils de platine aux deux pôles d'un fort appareil d'induction, il se présentait une transformation continue du phénomène lumineux électrique, à mesure que l'acide carbonique restant était absorbé toujours davantage par la potasse. Enfin, quand tout l'acide carbonique eut disparu, l'électricité ne put plus traverser le vide entre les fils de platine. Si l'on introduisait alors un galvanomètre dans le circuit, cet instrument n'indiquait plus la moindre déviation.

Gassiot appelle ici l'attention sur un fait qui nous paraît avoir une certaine importance. Quand le gaz se trouvait si fortement raréfié que la décharge directe n'avait plus lieu, il était cependant encore possible de rendre le tube lumineux par influence. Il suffisait, dans ce but, de mettre l'un des pôles de la bobine d'induction en communication avec l'une des électrodes du tube et de relier l'autre à une feuille d'étain fixée à l'extérieur du même tube, ou encore de mettre chacun des deux pôles en communication avec une feuille d'étain spéciale fixée à l'extérieur du tube. Le courant venant de l'appareil d'induction ne pouvait alors pas se développer, et il n'agissait que par influence sur le vide. Quoique ce dernier fût assez complet pour ne pas laisser passer le courant direct de l'appareil d'induc-

---

[1] MASCART, *Traité de l'électricité statique*, t. II, p. 101.

tion, il était cependant possible d'y produire un courant par induction.

Gaugain ne réussit pas à faire passer le courant d'un appareil d'induction de Ruhmkorff à travers un vide de Torricelli complet ([1]), mais il fit en même temps une autre observation qui nous paraît offrir une grande importance. Si l'on insère, entre les électrodes d'un vide moins complet, une feuille d'étain perpendiculairement au trajet du courant, la lumière électrique montre, par sa couleur, que le côté de la feuille tourné vers l'électrode positive forme un pôle négatif, et le côté de la feuille tourné vers l'électrode négatif, un pôle positive. Si l'on approche ensuite suffisamment l'une des électrodes de la feuille, le courant perce cette dernière d'un trou fin, par lequel il prend ensuite *exclusivement* son chemin, ce qui fait cesser la polarité de la feuille. Ce fait prouve, suivant Gaugain, que la feuille n'agit pas ici seulement comme un simple conducteur de l'électricité; car, si c'était le cas, le courant devrait passer en majeure partie par cette feuille, qui doit être considérée avec raison comme un meilleur conducteur que le gaz raréfié remplissant le trou. Gaugain en tire la conclusion qu'il doit exister à la surface entre le métal et le gaz une résistance spéciale (nous voudrions ajouter : ou une force électromotrice opposée) s'opposant au passage du courant par le métal.

Plücker a aussi fait une observation jetant une vive lumière sur le point qui nous occupe ([1]). Dans quelques tubes de Geissler munis d'électrodes de platine qui y avaient été soudées, tubes d'où l'on avait chassé l'air aussi complètement que possible, le courant d'un appareil inducteur de Ruhmkorff passait d'abord avec une lumière blanchâtre. Dans la continuation de l'expérience, la dé-

---

([1]) *Comptes rendus*, t. XLI, p. 152.
([2]) *Poggendorff's Annalen*, t. CV, p. 70, t. CIV, p. 629.

charge devenait cependant bientôt intermittente pour cesser totalement au bout de quelques minutes. Plücker attribue la cause de ce phénomène à la circonstance que l'oxygène de la quantité insignifiante d'air qui se trouvait encore dans le tube était absorbé par les électrodes de platine, après quoi l'azote restant se trouvait hors d'état de transmettre la décharge. Si maintenant on recouvrait le tube de feuilles d'étain voisines de ses deux extrémités, mais isolées des électrodes de platine, et que les pôles de l'appareil d'induction fussent mis en contact avec ces feuilles, le tube recommençait à briller d'une lumière électrique, fait indiquant que des courants induits naissaient de cette manière dans le vide par la charge et la décharge des feuilles. Si, au bout de quelque temps, on reliait les électrodes aux pôles de l'appareil d'induction, les décharges repassaient d'abord avec une lumière blanchâtre, devenaient bientôt intermittentes et finissaient par cesser totalement. En réunissant ensuite les pôles de l'appareil aux feuilles d'étain, on voyait de nouveau le tube briller d'une lumière électrique, et ces alternatives pouvaient être continuées *ad libitum*. Quand on explorait la lumière électrique avec un aimant, on voyait que le courant induit produisant cette lumière circulait avec un mouvement de va-et-vient, comme on avait tout lieu de s'y attendre.

Les expériences de Plücker montrent, en conséquence, que si l'air du tube est tellement raréfié que le courant de l'appareil d'induction ne soit pas capable de le traverser, il est néanmoins possible de produire, avec le même appareil, des courants induits dans l'air raréfié, c'est-à-dire de mettre en mouvement la matière électrique qui s'y trouve. Ces expériences confirment donc en tout les expériences de Gassiot mentionnées ci-dessus [1].

---

[1] V. Waltenhoffen tire de ses recherches le résultat que, comme il est naturel, la forme des électrodes influe sur la limite de raréfaction à laquelle le courant cesse de traverser le gaz raréfié. Il remarque, par suite,

Enfin, Hittorf [1] réussit, par l'emploi simultané de la pompe à mercure et du chauffage intense du tube, à produire un vide encore plus complet que celui obtenu par Gassiot à l'aide d'acide carbonique pur. Même si la distance entre les électrodes ne comportait que 2^{mm} ou 3^{mm}, il était impossible au courant le plus fort d'un appareil inducteur de Ruhmkorff de sauter de l'une des électrodes à l'autre. Au lieu de cela, le courant passait de l'un des fils de platine à l'autre le long du côté extérieur du tube. Nous reviendrons plus loin sur la recherche si instructive de Hittorf.

Les expériences qui viennent d'être mentionnées montrent que, si l'air d'un tube de verre est raréfié au delà d'une certaine limite, il est impossible à un courant de le traverser; mais les observations de Gassiot et de Plücker prouvent en outre que, même cette limite de raréfaction atteinte, il est possible de provoquer par influence un courant dans le gaz raréfié. On ne paraît pas, dès lors, avoir eu raison de prétendre que c'est le manque de conductibilité chez le gaz raréfié qui empêche la transmission du courant direct de décharge, ce manque ne portant pas obstacle au développement du courant d'influence assurément beaucoup plus faible. La cause de cette dissemblance des deux courants ne peut guère être cherchée ailleurs que dans les électrodes, qui portent, de manière ou d'autre, obstacle au passage du courant de ces mêmes électrodes au gaz raréfié ou *vice versa*. Le courant d'influence n'a pas à surmonter d'obstacle pareil, vu qu'il est formé dans la masse gazeuse même, et qu'il n'a pas besoin de passer, en un point quelconque, d'un conducteur solide au gaz. Cette déduction est en outre con-

---

que, s'il était possible d'introduire, sans l'aide d'électrodes, le courant dans le gaz raréfié, la décharge aurait lieu, même quand la raréfaction serait poussée assez loin pour qu'une décharge ne pût plus se faire à l'aide des électrodes (*Pogg. Ann.*, t. CXXVI, p. 537).

[1] *Pogg. Ann.*, t. CXXXVI, p. 201.

forme à l'expérience que Gaugain fit avec la feuille d'étain, et nous aurons l'occasion de la confirmer dans la suite plusieurs fois. Ainsi les expériences qui viennent d'être mentionnées ne paraissent pas constituer une preuve satisfaisante que le gaz fortement raréfié ou le vide absolu est par lui-même un non-conducteur de l'électricité.

III.

Nous passons maintenant aux recherches concernant la résistance électrique des gaz à des degrés de densité différents.

Suivant les recherches de M. E. Becquerel, les gaz commencent, quand ils se trouvent sous la pression atmosphérique ordinaire, à devenir conducteurs si on les chauffe au rouge ([1]). Dans ses expériences, une pile ordinaire lui servait à produire le courant. Parmi les observations qu'il fut à même de faire à cet égard, nous en citerons deux qui sont d'un intérêt spécial pour notre sujet. Il observa que, si les électrodes entre lesquelles passait le courant avaient des surfaces de grandeur différente, la résistance apparente du gaz était plus grande quand le courant passait de la plus grande à la plus petite, que s'il circulait dans le sens inverse. Il faut donc, pour obtenir une résistance aussi petite que possible, donner au pôle négatif une surface aussi grande que possible. Il arriva en outre que la matière dont se composaient les surfaces des pôles avait une influence sur la grandeur de la résistance apparente. Ces observations ont été confirmées par celles que nous citerons plus bas, et elles offrent cet intérêt spécial, que le courant fut produit par une pile ordinaire, laquelle n'était naturellement pas assez forte pour provoquer la formation d'un arc voltaïque. Hittorf a spécialement confirmé le fait

([1]) *Comptes rendus*, t. XXXVII, p. 22; *Traité du magnétisme et de l'électricité*. Paris, 1855.

que les gaz deviennent conducteurs quand on les chauffe au rouge [1].

Gaugain [2] a fait l'observation suivante : si le courant d'un appareil de Ruhmkorff passe par l'air d'un tube de verre dans lequel deux fils de platine sont insérés comme électrodes, un galvanomètre intercalé dans le circuit montre que l'intensité du courant augmente à mesure que l'air se raréfie, jusqu'à ce que cette raréfaction ait atteint une certaine limite; mais que, si la raréfaction est portée au delà de cette limite, l'intensité du courant commence à diminuer. Le degré de raréfaction auquel l'intensité du courant atteint son maximum dépend d'une foule de circonstances, telles que la distance entre les électrodes et la grandeur des surfaces de ceux-ci, la largeur du tube, etc. En général, le degré de raréfaction nécessaire pour le maximum d'intensité du courant s'est accru dans la mesure de l'augmentation de surface de l'électrode négative; quand, au contraire, la surface de ce dernier était petite, la raréfaction du gaz n'avait pas besoin d'être poussée si loin pour amener le maximum d'intensité du courant.

Morren a trouvé, dans ses expériences, la confirmation du fait que l'intensité du courant augmente, avec la raréfaction du gaz, jusqu'à une certaine limite, passé laquelle elle commence à diminuer si la raréfaction est poussée plus loin [3]. Morren se servit à cet effet d'un appareil de Ruhmkorff et d'un tube de verre dont le diamètre intérieur comportait 29^{mm}, dont la longueur était de $0^{m},45$ et dans lequel la distance entre les électrodes soudées d'aluminium s'élevait à $0^{m},24$. L'hydrogène commença à donner des déviations évidentes, quand la raréfaction eut atteint une pression de 74^{mm} de mercure; les déviations se présentèrent à 39^{mm}

---

(1) *Pogg. Ann.*, Jubelband, p. 434; 1874.
(2) *Comptes rendus*, t. XLI, p. 152; 1855.
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IV, p. 325; 1865.

pour l'acide carbonique, à 29 pour l'air atmosphérique et à 23 pour l'azote et l'oxygène. Il va de soi que ces chiffres ne possèdent qu'une importance relative, et qu'ils n'ont de valeur que pour les conditions dans lesquelles les expériences eurent lieu. L'intensité maxima du courant se présenta pour le premier gaz, à une pression de 1^{mm}, pour l'oxygène et le gaz atmosphérique à 0,7, pour l'acide carbonique à 0,8 et pour l'azote à 1^{mm}. En se servant de tubes et d'électrodes égaux dans toutes les expériences, Morren n'eut pas, comme Gaugain, l'occasion d'observer comment le maximum d'intensité du courant dépendait de la largeur du tube, ainsi que de la distance et de la grandeur des électrodes.

Dans ses recherches, Schultz [1] employa, comme source d'électricité, la machine de Holtz au lieu de l'appareil de Ruhmkorff. Il se servit en outre de la méthode de Faraday pour la détermination de la tension électrique nécessaire sur les électrodes en vue de la production d'une décharge à différentes densités du gaz renfermé. Les résultats des recherches de Schultz furent les suivants : pour le passage à travers l'air raréfié de l'électricité entre les électrodes qui se trouvent à une distance déterminée l'une de l'autre, la tension nécessaire diminue avec la réduction de la densité du gaz jusqu'à ce que la raréfaction ait atteint une certaine limite à laquelle la tension précitée acquiert sa valeur minima ; si l'on pousse la raréfaction au-dessous de cette limite, il faut que la tension électrique augmente de nouveau pour qu'une décharge soit possible. La densité du gaz à laquelle la tension nécessaire pour la décharge présente sa valeur minima dépend de la largeur du tube et de la condition des électrodes. Ces deux thèses sont conformes à celles établies par Gaugain et Morren. Mais Schultz fit une autre observation importante d'un intérêt spécial pour notre matière.

---

[1] *Pogg. Ann.*, t. CXXXV, p. 249; 1868.

Il trouva que, si la pression du gaz était plus grande que celle à laquelle se présentait le minimum de tension, la tension nécessaire pour la décharge augmentait, toutes les autres circonstances restant égales, avec la distance entre les électrodes; quand, au contraire, la pression du gaz était inférieure, la tension était indépendante de la distance entre les électrodes. Ce fait concorde avec l'observation faite par de la Rive, d'après laquelle, toutes les autres circonstances restant égales, la tension est proportionnelle à la distance entre les électrodes [1]. Mais, dans les expériences faites par de la Rive, la densité des gaz explorés (l'hydrogène et l'azote) était plus grande que celle à laquelle ils avaient leur résistance minima. Il n'a fait aucune expérience à une densité inférieure à celle où la résistance était à son minimum.

G. Wiedemann et Rühlmann ont exécuté en collaboration, puis le dernier seul, des recherches sur la marche de l'électricité dans les gaz raréfiés [2]. La source d'électricité employée dans ces deux séries de recherches fut une machine de Holtz, qui donnait une quantité constante d'électricité, proportionnelle à la vitesse de rotation du disque. Dans la première série de recherches, le gaz raréfié fut renfermé dans un grand récipient de forte tôle de laiton, et la décharge avait lieu entre des électrodes sphériques, en métal, isolées du récipient en laiton. Pour l'observation de la lumière électrique, ce récipient était muni de deux ouvertures pratiquées en face l'une de l'autre et recouvertes de verre. Dans la seconde série, les électrodes étaient aussi sphériques, mais on les avait placées dans des boules de verre rondes, unies hermétiquement à un tube de verre dont on fit varier la longueur et la largeur avec les expériences. Dans toutes les expériences,

---

(1) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 669. — *Archives des Sciences physiques et naturelles* [2], t. XVII, p. 53. — *Mémoires de la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève*, t. XVII, p. 69; 1863.

(2) *Pogg. Ann.*, t. CXXXXV, p. 235 et 364; t. CXLVIII, p. 35 et 252.

la décharge se montra discontinue, même dans celles où le gaz avait son maximum de raréfraction. Cette dernière ne fut cependant jamais poussée assez loin pour dépasser celle du minimum de tension necessaire à la production de la décharge. L'objet de la recherche était de déterminer la tension électrique nécessaire pour produire une décharge électrique dans des conditions différentes. A l'aide d'un miroir rotatoire et d'un appareil héliométrique ingénieusement agencé par Wiedemann, que ce n'est pas ici l'endroit de décrire plus spécialement, il était possible de déterminer le temps entre deux décharges successives. La source d'électricité étant constante, ce temps était proportionnel à la tension électrique des électrodes au commencement de la décharge. Les résultats les plus importants de ces expériences, pour la question que nous nous sommes proposé d'élucider ici, sont les suivants : 1° Si l'affluence de l'électricité aux électrodes est constante, la tension électrique nécessaire aux électrodes pour qu'une décharge ait lieu augmente avec la pression du gaz ; 2° cette tension dépend, à pression égale, de la nature du gaz employé ; elle est plus grande pour l'air sec que pour l'hydrogène, mais elle est indépendante de la nature chimique des électrodes [1] ; 3° les expériences opérées à une pression de 25^{mm} ou au-dessus montrèrent que la tension nécessaire croissait à mesure que l'on augmentait la distance entre les points les plus rapprochés des électrodes ; cependant, cette augmentation était moins que proportionnelle avec l'augmentation de la dis-

---

[1] La circonstance que la tension nécessaire pour la décharge serait indépendante de la nature chimique des électrodes est en contradiction avec l'expérience de Hittorff dont il sera parlé plus loin. La cause de la différence du résultat obtenu par Wiedemann et Rühlmann est due, sans nul doute, à ce que, dans leurs expériences, les électrodes présentaient des surfaces relativement grandes et que la pression du gaz était considérable ($13^{mm},8$ et au-dessus). On sait, par d'autres expériences, que l'influence des électrodes est en raison inverse de la grandeur de leurs surfaces, et qu'elle augmente avec la raréfaction du gaz.

tance [1]. Si l'on mettait l'électrode positive en communication avec la terre, la tension acquise était un peu plus grande que lorsque les deux électrodes isolées étaient reliées à la machine électrique; si c'était au contraire l'électrode négative qui communiquait avec la terre, il fallait une tension encore plus forte pour provoquer la décharge.

Les auteurs signalent, à la fin de leur premier Mémoire, que les circonstances observées pendant la décharge électrique dans des gaz raréfiés paraissent accuser l'existence d'une espèce de résistance au passage à la surface entre l'électrode et le milieu environnant, résistance qui empêcherait l'électricité de sortir de l'électrode.

Dans le second Mémoire, Wiedemann communique diverses observations faites en vue de déterminer la dépendance dans laquelle la tension nécessaire pour la décharge se trouve de la longueur du tube de verre installé entre les sphères munies d'électrodes. Le minimum de pression de gaz employé dans ces séries d'observations fut de 8^{mm} à 9^{mm}, et était par suite considérablement plus bas que dans les séries d'expériences correspondantes du premier Mémoire. Étant faites à des pressions pour la plupart inférieures, les séries en question donnent aussi pour résultat que la tension électrique paraît être assez indépendante de la longueur du tube de verre. Pour des tubes de longueurs égales, mais de largeurs différentes, reliant les deux sphères de verre, il ne se montrait pas une grande différence dans la tension des électrodes nécessaire pour produire la décharge. Quand l'appareil était rempli d'hydrogène raréfié, la tension de décharge était moindre que lorsqu'il était rempli d'air raréfié.

Wiedemann fit aussi des expériences pour constater la quantité de chaleur développée sous l'empire de conditions différentes dans le tube par le passage de l'électricité. Il

---

(1) *Pogg. Ann.*, t. CXLV, p. 374.

trouva, à cet égard, qu'à une affluence égale d'électricité, le développement de la chaleur augmentait avec l'accroissement de la densité du gaz, et que la quantité de chaleur développée, toutes les autres circonstances restant égales, était à peu près indépendante de la largeur du tube. A une occasion précédente, Wiedemann avait trouvé que, quand on faisait passer le courant d'un appareil d'induction à travers un tube spectral de Geissler, le développement de la chaleur était plutôt proportionnel à l'intensité du courant qu'au carré de celle-ci, comme l'exigerait la loi de Joule pour les courants continus et les conducteurs solides ou liquides [1]. Ces deux thèses ont été complètement confirmées par Naccari et Bellati [2]. Les savants en question trouvèrent, en employant un appareil d'induction de Ruhmkorff, que la quantité de chaleur développée dans un tube de Geissler est proportionnelle à la quantité d'électricité qui a traversé ce tube, et à peu près indépendante du diamètre du tube. La quantité de chaleur développée à l'électrode négative était de même proportionnelle à la quantité d'électricité qui avait passé par le tube, et plusieurs fois plus grande qu'à l'électrode positive; à ce dernier, le développement de la chaleur portait sur une quantité si minime qu'il était impossible d'en établir nettement la proportionnalité avec la quantité d'électricité.

IV.

Des observations qui viennent d'être citées, il nous est déjà possible de déduire quelques résultats qui trouveront leur confirmation dans les observations exposées plus loin.

Si le courant électrique traverse un gaz raréfié, ce gaz s'échauffe. Il est impossible que cela ait lieu à moins que le gaz n'oppose un obstacle au mouvement électrique. Le

(1) *Pogg. Ann.*, t. CXLV, p. 237.
(2) *Beiblatter zu den Ann. der Ph. und Ch.*, t. II, p. 720; 1878.

courant est forcé de consommer un certain travail pour surmonter cet obstacle, et c'est ce travail consommé qui est transformé en chaleur. Nous devons admettre, sur la base de cette simple observation, que le gaz exerce une résistance à la propagation de l'électricité; il est du reste parfaitement indifférent pour notre raisonnement de connaître la nature de cette résistance, de savoir si elle est homogène ou non avec celle qui se trouve dans les corps solides et liquides. Les observations mentionnées ci-dessus montrent que la quantité de chaleur développée peut être regardée comme proportionnelle à l'intensité du courant, et non au carré de cette intensité, comme le voudrait la loi de Joule. Il suit directement de cette thèse que, toutes les autres circonstances restant égales, la quantité de chaleur développée doit être indépendante de la section du tube contenant le gaz. Supposons, par exemple, que l'on ait deux tubes d'égale longueur, remplis du même gaz, la section de l'un étant n fois plus grande que celle de l'autre, et le même courant s les traversant tous les deux. Il passe donc $\frac{s}{n}$ du courant par chaque $\frac{1}{n}$ de section du tube large, d'où il suit que le développement de la chaleur dans chaque partie pareille est proportionnel à $\frac{s}{n}$, et par, conséquent, dans toutes les parties n réunies, proportionnel à s, c'est-à-dire d'une grandeur égale au même développement dans le tube étroit. En outre, il va de soi que, toutes les autres circonstances restant égales, le développement doit augmenter avec la longueur du tube, et être en général proportionnel à cette longueur. Soit r_1 la résistance spécifique dans une colonne de gaz de l'unité de longueur, le développement de la chaleur dans l unités de longueur devra être proportionnel à $r_1 l s$ quand le courant s traverse cette colonne. Or, l'expérience de Wiedemann a démontré que la quantité de chaleur développée diminue avec la raré-

faction du gaz, tandis que la quantité d'électricité qui a passé est la même. Il suit donc de là que la résistance r du gaz diminue à mesure que le gaz se raréfie.

Comme il a été dit plus haut, suivant Wiedemann et Rühlmann, la décharge électrique dans des gaz raréfiés présente des phénomènes semblables à ceux que provoquerait l'existence d'une espèce de résistance au passage empêchant l'électricité de se dégager des électrodes. Pour la justesse d'une admission pareille, milite en outre positivement l'observation mentionnée ci-dessus de Gaugain, avec la feuille d'étain. Si l'on n'admet pas une résistance pareille entre la feuille d'étain et le gaz raréfié environnant, il est impossible de comprendre pourquoi l'électricité passe *exclusivement* par le trou, le métal devant être considéré comme un meilleur conducteur que le gaz. Nous pouvons citer un phénomène apparenté, bien propre à fournir une élucidation à cet égard. Si l'on mesure la résistance que l'arc voltaïque oppose à la propagation du courant galvanique, on trouve que cette résistance se compose de deux parties, dont l'une est indépendante de la longueur de l'arc, et l'autre proportionnelle à cette longueur, cela dans l'admission que l'on veille, par une modification appropriée du reste de la résistance dans le circuit, à ce que l'intensité du courant soit maintenue sans variation sensible, tandis que l'on diminue ou que l'on augmente la longueur de l'arc. On peut donc exprimer ici la résistance par $a + bl$, où a et b sont des constantes, et l désigne la longueur de l'arc [1]. Comme a reste toujours invariable quelque court que l'on fasse l'arc, il faut donc que cette résistance ait son siège sur les électrodes mêmes, soit qu'elle se trouve répartie entre les deux ou qu'elle soit exclusivement située sur un seul.

---

[1] *Bulletin* (Öfversigt) *des travaux de l'Académie royale des Sciences de Suède pour* 1867, p. 95; 1867. *Pogg. Ann.*, t. CXXXI, p. 586.

L'expérience montre, il est vrai, que l'obstacle a mis à la propagation du courant n'est pas produit par une résistance dans le sens ordinaire de ce mot, mais par une force électromotrice qui diminue l'intensité du courant tout autant qu'une résistance ordinaire de la grandeur a. Mais la propagation du courant dans l'arc voltaïque et dans un gaz raréfié revêt cependant des formes si diverses, que, de ce qui a lieu dans l'un des cas, il est impossible de déduire, *a priori*, ce qui doit arriver dans l'autre. Dans l'arc, des particules sont arrachées d'une électrode et transportées à l'autre, mais il ne se produit pas de transport pareil dans le gaz raréfié. Le développement intense de chaleur que Naccari et Bellati ont trouvé dans l'électrode négative semble cependant montrer positivement qu'ici, de la même manière que dans l'arc voltaïque, il doit exister un obstacle à la propagation du courant. Si nous désignons cet obstacle par r, l'obstacle total à la propagation du courant à travers le gaz raréfié d'une électrode à l'autre doit, par suite, être égal à $r + r_1 l$ et il est nécessaire que la tension électrique des électrodes soit à même de surmonter cette somme pour qu'une décharge puisse avoir lieu.

Suivant les observations qui ont été citées dans les pages précédentes, la tension nécessaire à la décharge diminue à mesure que le gaz est raréfié, jusqu'à ce que l'on arrive à une certaine limite, après quoi la tension doit être augmentée pour que la décharge puisse s'opérer. Le degré de raréfaction auquel se rencontre ce point de retour est dépendant de la distance entre les électrodes, de la largeur du tube, de la grandeur de la surface de l'électrode négative et de plusieurs autres circonstances. Or, comme, d'après ce qui précède, r_1 diminue constamment avec la raréfaction, le fait en question, démontré expérimentalement par plusieurs physiciens, ne peut être expliqué que par la circonstance que le premier terme r augmente avec la raréfaction. Nous admettons, par suite, que le premier terme r

croît quand la densité du gaz est diminuée. De cette façon, la somme $r + r_1 l$ peut atteindre son minimum à une certaine densité, et, quand cela a lieu, le minimum de tension électrique est suffisant pour produire la décharge.

Si l'on emploie, comme source électrique, un appareil d'induction de Ruhmkorff ou une pile ordinaire douée d'une grande force électromotrice, on trouve que l'intensité du courant augmente à mesure que l'on continue la raréfaction, jusqu'à ce que l'on arrive au point de retour indiqué, après quoi l'intensité recommence à diminuer. Si l'on pousse la raréfaction suffisamment loin, r aura tellement augmenté, qu'aucune tension ne sera suffisante pour faire passer l'électricité; or, cela ne provient nullement, comme on l'a admis, de ce que le gaz excessivement raréfié soit isolant, mais de ce que la résistance au passage r est devenue si grande. Le fait que le degré de raréfaction auquel se rencontre le point en question dépend, comme l'a observé Gaugain, de la distance entre les électrodes, s'explique par l'expression susdite de la résistance, expression dans laquelle l entre comme facteur.

Si le gaz a une pression correspondante à la pression barométrique ordinaire, r est très petit par rapport à r_1, et peut être négligé en comparaison de ce dernier terme. On voit alors que la tension nécessaire à la décharge doit être proportionnelle à la distance entre les électrodes, c'est-à-dire que l'on arrive à la vieille loi bien connue de la distance de la décharge. Si l'on diminue la pression, r augmente tandis que r_1 diminue, et l'on trouve alors que la tension nécessaire pour la décharge doit augmenter avec la distance entre les électrodes, mais plus lentement que proportionnellement à cette distance. Si le gaz est fortement raréfié, r_1 peut être négligé en comparaison de r, et la tension nécessaire à la décharge est alors indépendante de la distance entre les électrodes. Toutes ces déductions sont rigoureusement conformes aux observations citées.

Le fait que l'électricité est hors d'état de pénétrer le vide presque complet dépend donc, suivant cet exposé, de ce que la résistance au passage entre les électrodes et le milieu environnant s'est élevée au-dessus d'une certaine limite [1], mais n'a nullement sa raison d'être dans la circonstance que la résistance proprement dite du gaz a reçu par la raréfaction une valeur insurmontable ; la résistance du gaz diminue au contraire quand la raréfaction augmente, de sorte que le vide absolu doit être considéré comme un bon conducteur. Si c'est le cas, on devrait pouvoir provoquer, sans emploi d'électrodes, un mouvement électrique dans un vide assez complet pour qu'il soit impossible d'y faire passer un courant à l'aide d'électrodes. C'est en réalité ce qu'ont déjà fait Gassiot et Plücker par leurs expériences d'induction mentionnées plus haut avec des feuilles d'étain collées à la surface extérieure des tubes. Il pourrait paraître, néanmoins, que l'expérience de Morgan, également mentionnée, se trouve en contradiction avec le fait précité, vu qu'il fut impossible à ce physicien de produire par influence un phénomène lumineux dans le vide le plus complet. Mais il peut être objecté à cela que l'absence d'un phénomène lumineux n'est pas une preuve positive qu'aucun mouvement électrique n'eut lieu dans le vide. Morren vit, dans ses expériences sur le passage de l'électricité à travers des gaz raréfiés, qu'un galvanomètre inséré dans le circuit donnait une déviation évidente avant qu'il fût encore possible d'observer une lumière électrique dans le tube, quoique l'expérience se fît dans une chambre obscure [2]. La raison que, dans l'expé-

---

[1] Nous avons nommé *résistance* l'obstacle que le courant doit surmonter pour passer des électrodes solides au gaz, ou *vice versa ;* or, nous n'avons nullement voulu dire par là que cet obstacle soit dû à une résistance dans le sens ordinaire de ce terme, mais nous admettons plutôt que c'est une force électromotrice produisant à cet égard le même effet qu'une résistance ordinaire.

[2] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IV, p. 337.

rience de Morgan, aucune électricité ne passa à la colonne de mercure est simplement due à ce qu'il existait une résistance au passage entre le mercure et le vide.

Il nous a été impossible de trouver une seule preuve expérimentale certaine que le vide absolu soit non conducteur; tout indique, au contraire, que le vide est un bon conducteur de l'électricité. En voulant tirer, de l'impossibilité connue pour un courant électrique de traverser le vide le plus complet entre deux électrodes, la conclusion que le vide est absolument non conducteur, on a, ce nous semble, commis la même faute que quand, de la circonstance que le soleil se lève à l'est et se couche à l'ouest, on a cru pouvoir inférer que c'est en réalité cet astre qui tourne autour de la Terre. La première conclusion ne paraît pas être plus sûre que la seconde.

Nous allons maintenant citer quelques observations fournissant un nouvel appui en faveur de la justesse de ce qui vient d'être dit.

V.

Hittorf a fait un grand nombre d'observations très instructives sur la conductibilité des gaz ([1]). Dans la première série de ses recherches, il employa, comme source électrique, un fort appareil d'induction de Ruhmkorff; le gaz, renfermé dans les tubes de Geissler de formes et de grandeurs différentes, était raréfié à l'aide d'une machine pneumatique à mercure. Les électrodes se composaient le plus souvent d'aluminium, mais parfois aussi d'autres métaux. Le courant était mesuré par le moyen d'un galvanomètre à miroir. Des résultats obtenus, nous ne mentionnerons ici que ceux offrant une connexion avec notre matière.

([1]) *Pogg. Ann.*, t. CXXXVI, p. 1 et 197 (1868); tome « du jubilé » (*Jubelband*), p. 430 (1874); *Wied. Ann.*, t. VII, p. 553 (1879).

Deux tubes cylindriques, de largeur et de longueur égales, furent munis, à leurs extrémités, d'électrodes d'un fil de platine de $0^{mm},67$ d'épaisseur. Les électrodes étaient partiellement entourées de tubes de verre; les électrodes positives avaient dans les deux tubes une partie égale du fil sans couverture de verre; mais, des négatives, l'une offrait une surface libre 3,87 fois plus grande que celle de l'autre. La distance entre les extrémités des électrodes était égale dans les deux tubes. Ces tubes offraient donc une similitude parfaite, sauf que l'électrode négative de l'un avait une plus grande surface libre. Quand les deux tubes eurent été remplis d'hydrogène et que la pression du gaz fut abaissée à $0^{m},00135$ de mercure, ils furent insérés l'un à côté de l'autre, dans le circuit de l'appareil d'induction, dont le courant traversait simultanément les deux tubes; mais il se montra que le courant du tube dont l'électrode négative avait la plus grande surface libre était en moyenne 4,25 fois plus intense que le courant de l'autre tube. L'intensité du courant était donc à peu près proportionnelle à la surface libre de l'électrode négative. Le même résultat fut obtenu avec de l'acide carbonique et de l'azote, comme aussi avec des électrodes d'aluminium. Ainsi, toutes les autres circonstances restant égales, quand la pression du gaz est minime, la résistance est inversement proportionnelle à la surface de l'électrode négative.

Deux tubes de largeur égale et avec des électrodes égales entre les extrémités respectives desquelles la distance était de 12^{mm} pour l'un et de 146^{mm} pour l'autre, furent remplis d'hydrogène et reliés l'un à côté de l'autre, aux pôles de l'appareil d'induction. Le courant se divisa entre les deux tubes, et il se montra que les deux parties du courant devenaient toujours plus égales à mesure que l'hydrogène se raréfiait. Quand la pression était descendue à $1^{mm},85$, le rapport entre les intensités de courant était 1,65. Dès que cette même pression était tombée à $0^{mm},55$,

les deux intensités devenaient parfaitement égales, quoique la distance entre les extrémités des électrodes fût, dans l'un des tubes, 12 fois plus grande que dans l'autre. Ainsi, la résistance désignée par r_1 dans ce qui précède diminuait avec la pression du gaz, et, à une pression de $0^{mm},55$, $r_1 l$ pouvait être négligé comparativement à r.

D'autres expériences prouvèrent, en revanche, que la résistance désignée par r dans ce qui précède augmente effectivement à mesure que le gaz se raréfie toujours davantage. Deux vases en verre ellipsoïdes, égaux, furent munis d'électrodes égales d'aluminium, puis remplis d'hydrogène à une pression de $1^{mm},05$, et enfin reliés, l'un à côté de l'autre, aux pôles d'un appareil d'induction. Les deux vases étant égaux, le courant aurait dû se répartir également entre eux, mais il se trouva que, par suite d'une légère différence entre les électrodes, le rapport entre les résistances respectives des deux vases était 1,17. La pression du gaz fut ensuite diminuée de moitié dans le vase qui avait la moindre résistance, et l'on constata maintenant que la résistance augmenta tellement par là qu'elle devint 2,34 fois plus grande que dans le vase où la pression ne fut pas modifiée. Si les deux vases avaient eu parfaitement la même résistance avant la réduction de la pression dans l'un, la résistance se serait par suite élevée à $2,34 \times 1,17 = 2,74$. Si, dans les deux vases, la pression était de $0^{mm},5$, et qu'elle fût réduite ensuite dans l'un à $0^{mm},25$, la résistance augmentait par là dans ce vase de 1 à 2,59. Ces expériences furent modifiées de différentes manières, et avec des intensités de courant différentes, mais le résultat resta à peu près le même.

La pression du gaz n'étant, dans ces dernières expériences, que de $1^{mm},05$ ou au-dessous, on peut, d'après ce qui précède, négliger $r^1 l$ en comparaison de r. Ces dernières observations prouvent, par suite, comme nous avons dû l'admettre par d'autres raisons mentionnées pré-

cédemment, que la résistance au passage r croît à mesure que le gaz se raréfie.

Un grand intérêt s'attache à l'observation de Hittorf, que la résistance r dépend de la matière dont se compose l'électrode négative. Quand cette matière était de l'aluminium, r était au moins 4 fois plus petit que lorsque la même électrode se composait d'argent ou de platine, et 2,5 fois plus petit que si la matière constituante était du zinc. L'aluminium étant, de tous les métaux, celui qui souffre le moins du courant, tandis que ce dernier déchire sans peine l'argent et le platine, Hittorf est disposé à admettre qu'ici, comme dans l'arc voltaïque et dans l'étincelle électrique, il se trouve sur la surface des électrodes une force électromotrice agissant en sens inverse de la décharge.

Pour décider si la diminution de ce que nous désignons par $r_1 l$ suit une marche continue avec la diminution de la pression du gaz, ou si elle cesse peut-être à un certain degré de raréfaction, Hittorf poussa la raréfaction jusqu'à ce que la pression ne fût, suivant le calcul, que de $0^{mm},003$; mais, jusqu'à cette limite extrême, $r_1 l$ continua à diminuer avec la pression. L'étude détaillée des questions relatives à ce qui précède conduisit Hittorf à ce résultat qu'il existe à l'électrode négative une cause toute particulière portant obstacle au passage du courant électrique du gaz à la surface de l'électrode. Quand la lumière entourant cette électrode fut explorée avec un aimant, on constata que le courant passait ici du gaz à l'électrode.

Dans les recherches subséquentes qu'il a publiées, Hittorf remplaça l'appareil d'induction de Ruhmkorff par une pile galvanique de 400 à 1600 éléments. Ceux-ci se composaient de charbon, de zinc amalgamé, ainsi que d'une solution de bichromate de potasse et d'acide sulfurique. Avec la machine de Holtz et l'appareil de Ruhmkorff, le courant qui passe par le gaz raréfié est constam-

ment discontinu; avec la pile, au contraire, le courant était toujours continu, dès que la résistance du rhéostat inséré dans le circuit ne dépassait pas une certaine limite. Si, par contre, la résistance était au-dessus de cette limite, le courant de la pile devenait discontinu; il était donc facile de donner à volonté ces deux formes au courant. Hittorf appelle l'attention sur l'augmentation minime de température que le courant produit dans de l'air très raréfié. Lorsque le tube était un peu plus large, une fine bande de papier qui y était renfermée ne montrait pas de trace de carbonisation quand le courant le traversait avec un développement intense de lumière. Cela concorde avec le résultat trouvé par E. Wiedemann [1], qu'un gaz raréfié peut devenir lumineux par le passage du courant, quoique la température de ce gaz soit de beaucoup inférieure à 100°; cette circonstance a reçu une confirmation ultérieure des observations de Hasselberg [2]. Mais, tandis que le gaz était si faiblement échauffé par le courant, l'électrode négative entrait dans une chauffe à blanc intense, pendant que la température de l'électrode positive était beaucoup plus basse. Il doit donc y avoir, à l'électrode négative, une cause opposant un obstacle considérable à la propagation du courant. On constata, du reste, dans l'emploi de la pile comme source d'électricité, les mêmes phénomènes qu'avec l'emploi de la machine de Holtz ou de l'appareil d'induction, savoir que la tension nécessaire pour le passage du courant diminuait quand on raréfiait le gaz jusqu'à ce que la raréfaction eût atteint une certaine limite, passé laquelle la tension augmentait rapidement. Dans un tube cylindrique de $0^m,01$ de diamètre et avec des électrodes filiformes, la pression de l'air ou de l'hydrogène comportait de $0^m,7$ à $0^m,5$, quand la tension nécessaire

---

(1) *Wied. Ann.*, t. VI, p. 298; 1879.

(2) *Mémoires de l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg* [7], t. XXVII, n° 1; 1879.

pour la décharge était à son minimum. Avec moins de 202 éléments, il était possible, à la raréfaction précitée, de faire traverser ces gaz par le courant. L'augmentation ou la diminution de la distance entre les électrodes influait peu ou point sur le nombre d'éléments nécessaire au passage du courant.

VI.

Il a donc été prouvé, par des observations directes, que la résistance proprement dite du gaz raréfié, où r_1 diminue constamment avec la pression du gaz jusqu'à ce que cette pression soit descendue à la fraction insignifiante de 1^{mm}, et que, pendant ce temps, r, qui représente la résistance subie par le courant à son passage du gaz à l'électrode solide, augmente incessamment de valeur. Maintenant, la question se pose comme suit : le fait connu que le courant est incapable de traverser le vide de Torricelli dépend-il de ce que r_1, après avoir incessamment diminué avec la pression du gaz, prend subitement une très grande valeur quand on éloigne les dernières molécules de gaz ; ou est-il plus probable que la résistance r sur les électrodes continue à augmenter? Ou, en d'autres termes, quelle est celle de ces deux grandeurs qui augmente quand le gaz très raréfié passe au vide absolu? Sans nul doute, il faut admettre que r continue à augmenter avec la continuation de la raréfaction et reçoit, en le faisant, une augmentation si grande, que le courant ne peut circuler. C'est aussi seulement de cette manière qu'il est possible d'expliquer le fait que l'on peut, sans électrodes, provoquer par influence un courant dans un vide privé de gaz, tandis qu'il est impossible qu'un courant y passe entre des électrodes. Les observations relatées ci-dessus conduisent donc, selon nous, au résultat remarquable que le vide est un bon conducteur de l'électricité.

Cela fait disparaître en même temps la difficulté d'expliquer comment un corps céleste peut exercer une action

électrique sur un autre, comme c'est par exemple le cas entre le Soleil et la Terre. Les corps célestes se trouvent de la sorte dans une sphère d'action mutuelle, non seulement par la gravitation générale et par le rayonnement de la lumière et de la chaleur, mais encore par la force électrique. Si le vide est un bon conducteur de l'électricité, un mouvement électrique naissant ou disparaissant sur un corps céleste excitera forcément, par induction dans le vide, un mouvement électrique qui pourra se propager à une distance quelconque dans ce bon conducteur et provoquer à son tour des phénomènes électriques sur un autre corps céleste. La contradiction que l'on a cru trouver avec la nature électrique de l'aurore boréale, dans la hauteur parfois très grande de ce phénomène au-dessus de la surface terrestre, perd par là toute son importance. En dernier lieu, on devra abandonner la croyance que la présence de la matière ordinaire est nécessaire pour qu'un courant électrique puisse se propager d'un endroit à l'autre. Si l'on convient qu'il est possible à un mouvement électrique de se propager avec la plus grande facilité dans le vide, la notion de conductibilité se trouvera privée de toute signification physique. Les divers corps matériels produisent seulement une résistance plus ou moins grande à la propagation de l'électricité. Leur effet à cet égard n'est pas actif, mais passif.

FAITS POUR CONTRIBUER A L'HISTOIRE DES COMBINAISONS IODÉES DU PLOMB;

Par M. Alfred DITTE,
Professeur à la Faculté des Sciences de Caen.

I. *Action de l'iodure de plomb sur les iodures alcalins.* — Lorsqu'on met de l'iodure de plomb au contact d'une solution d'iodure de potassium, il s'en dissout

d'abord une petite quantité, qui augmente avec la proportion d'iodure alcalin; mais bientôt, quand la liqueur atteint un certain degré de concentration, le phénomène change : on voit l'iodure de plomb se gonfler, devenir de plus en plus pâle, puis disparaître, en même temps que la dissolution se remplit d'aiguilles blanches qui, entrelacées dans tous les sens, emprisonnent le liquide et déterminent la prise en masse du mélange. Si l'on ajoute de l'eau, elle attaque les cristaux sur lesquels elle tombe, et les rend immédiatement jaune d'or; si l'on en met en quantité suffisante, le feutrage d'aiguilles disparaît, et l'on voit se former à leur place des cristaux jaunes et brillants d'iodure de plomb, qui se rassemblent au fond du vase. Une élévation de température produit un résultat analogue, les cristaux blancs jaunissent peu à peu et bientôt il ne reste plus que le dépôt brillant d'iodure de plomb cristallisé. Si cependant la liqueur est très riche en iodure de potassium, la décomposition est incomplète, et la dissolution filtrée chaude laisse déposer en se refroidissant de belles aiguilles minces, longues parfois de $0^m,04$ à $0^m,05$ et qui renferment :

	Trouvé.	Calculé.
Pb...........	26,32	26,19
I............	64,25	63,98
K...........	10,14	9,82
	100,00	100,00
Eau..........	8,57	8,31

Cette composition est représentée par la formule PbI, KI, 4HO. Ce composé soumis à l'action de la chaleur perd son eau en devenant jaune d'or, puis fond quand on l'échauffe davantage; l'alcool absolu le jaunit également, en le rendant anhydre; l'eau le décompose.

L'étude de cette décomposition par l'eau peut être faite à l'aide de deux procédés également simples : le premier

consiste à ajouter de l'eau sur de l'iodure double en excès, de manière à n'en décomposer qu'une partie, puis à analyser la liqueur au moment où la décomposition s'arrête. Dans la seconde méthode on ajoute peu à peu de l'iodure de potassium à un mélange d'eau et d'iodure de plomb, jusqu'à ce qu'on voie se former des aiguilles d'iodure double, puis on recherche ce que renferme la dissolution qui se trouve alors en contact à la fois avec du sel double et avec de l'iodure de plomb en excès. Ces liqueurs contiennent des iodures de potassium et de plomb; en admettant que ce dernier soit tout entier à l'état de sel double, c'est-à-dire en négligeant sa faible solubilité, on peut calculer aisément la quantité d'iodure alcalin qui, à une température déterminée, doit se trouver dans la liqueur pour que celle-ci ne décompose pas l'iodure double. On trouve ainsi qu'elle doit contenir par litre :

T.	IK.
5°	140gr
10	160
14	175
15	178 à 180
20	204
23	210
28	251
30	253
39	300
41,5	316
59	503
67	560
85	738

L'iodure double de potassium et de plomb est soluble dans les dissolutions d'iodure de potassium qui ne le décomposent pas, et à une température fixe il s'en dissout d'autant plus que la liqueur renferme plus d'iodure alcalin. Ainsi quand à de l'iodure de plomb en suspension dans un

peu d'eau on ajoute graduellement de l'iodure de potassium, on voit bientôt le tout se prendre en une masse blanche compacte et cristallisée par suite de la formation de l'iodure double. Si l'on ajoute peu à peu de l'iodure de potassium pulvérisé, à mesure qu'il se dissout dans la liqueur, celle-ci retient une proportion plus grande de sel double, la masse compacte diminue de consistance, et, quand la dissolution est saturée d'iodure alcalin, on a un dépôt d'aiguilles blanches, surmonté d'une couche transparente de liquide faiblement coloré en jaune; une partie du sel double s'est dissoute et l'autre s'est rassemblée au fond du vase avec d'autant plus de facilité que la liqueur devient de plus en plus dense en se chargeant davantage d'iodure de potassium. On trouve par exemple à 23°, dans une quantité de liqueur renfermant 1000gr d'eau :

Eau.	IK.	PbI, KI.	Densité de la liqueur.
gr 1000	gr 268	gr 18	gr 1,15
»	1413	201	1,78

La solubilité de l'iodure double dans une liqueur donnée augmente à mesure que la température s'élève, aussi l'obtient-on très aisément cristallisé, par le refroidissement d'une dissolution portée à 30° ou 40°; les liqueurs saturées au-dessus de 60° se prennent en masse dès qu'on les refroidit. Le Tableau ci-dessous indique la composition des liqueurs qui, à différentes températures, cessent de décomposer le sel double; les nombres sont tous rapportés à une même quantité d'eau afin d'en rendre la comparaison plus facile :

T.	Eau.	IK total.	PbI.	PbI, KI.	IK libre.
° 5....	gr 1000	gr 163	gr »	gr »	gr 163
10....	»	191	»	»	191
15....	»	217	2	3,4	215,6

T.	Eau.	IK total.	PbI.	PbI. KI.	IK libre.
°	gr	gr	gr	gr	gr
20....	1000	260	9	15,4	253,6
23....	»	275	10,4	18,1	267,7
28....	»	325	25	43,0	307,0
31....	»	359	29	49,8	338,2
39....	»	449	45	77,3	406,7
59....	»	645	188	323,0	510,0
67....	»	751	255	438,0	568,0
80....	»	1186	731	1276,0	641,0

La décomposition de l'iodure de plomb et de potassium s'effectue donc suivant les lois ordinaires de la dissociation par l'eau, c'est-à-dire qu'à toute température il existe un certain degré de concentration de la liqueur chargée d'iodure alcalin, tel que la décomposition du sel double n'est pas possible par cette liqueur. Si, à une température quelconque, on met en présence l'un de l'autre de l'eau, de l'iodure de plomb en excès et de l'iodure de potassium, on voit que, si la proportion de ce dernier sel est inférieure à celle qu'indique la sixième colonne du Tableau précédent, aucune réaction n'aura lieu et de l'iodure de plomb se dissoudra simplement en quantité fort petite d'ailleurs; si elle lui est supérieure, les deux iodures se combineront, jusqu'à ce qu'il ne reste plus dans la liqueur que la proportion d'iodure alcalin nécessaire pour empêcher la dissociation du sel double; celui-ci se dissoudra enfin en totalité ou en partie, suivant qu'il s'en sera formé peu ou beaucoup, c'est-à-dire selon le poids d'iodure de potassium que contenait la liqueur primitive.

Des phénomènes absolument identiques se passent avec les iodures de sodium et d'ammonium : il peut encore se former des combinaisons à équivalents égaux de l'iodure de plomb avec chacun de ces deux sels; l'eau les détruit comme celui qui précède, mais naturellement la composition des liqueurs qui ne décomposent plus les sels doubles, ainsi que

la solubilité de ces derniers, varient avec la nature de l'iodure alcalin considéré.

II. *Action de l'oxyde de plomb sur l'iodure de potassium, et réaction inverse de la potasse sur l'iodure de plomb.* — L'hydrate de protoxyde de plomb est immédiatement attaqué par une dissolution d'iodure de potassium, et, si ce dernier est en excès, il transforme l'oxyde en une substance blanche faiblement nuancée de jaune. Celle-ci, abandonnée pendant quelques jours dans la liqueur au sein de laquelle elle a pris naissance, cristallise entièrement; elle est alors formée de beaux cristaux incolores et transparents qui renferment :

	Trouvé.	Calculé.
Pb...........	60,00	60,64
I............	36,66	37,02
O............	3,34	2,34
	100,00	100,00
Eau........	1,31	1,32

Ces nombres conduisent à la formule 2 (PbI, PbO) HO ; les chaleurs de formation montrent bien que cette réaction est nécessaire ; on a en effet (*voir* M. Berthelot, *Mécanique chimique*, t. I, p. 376-381) :

$$\underset{26^{cal},7}{PbO, HO \text{ solide}} + \underset{74^{cal},7}{KI \text{ dissous}} = \underset{82^{cal},3}{KO, HO \text{ dissous}} + \underset{21^{cal}}{PbI \text{ solide}}.$$

Le système du premier membre correspond à un dégagement de $101^{cal},4$, celui du second à $103^{cal},3$: c'est donc celui-ci qui devra se produire en vertu du théorème du travail maximum. Il faut observer du reste que, l'iodure de plomb formé devenant oxyiodure, il faut encore ajouter au second membre la chaleur de formation de ce composé à partir de ses éléments oxyde et iodure, quantité positive, à en juger par la stabilité considérable de cette combinaison que nous verrons se produire dans un certain nombre de circonstances.

L'oxyiodure de plomb se présente sous la forme de cris-

taux transparents, incolores; soumis à l'action de la chaleur, il commence par perdre son eau en devenant jaune d'or, puis il fond et donne des vapeurs; les acides lui enlèvent d'abord de l'oxyde de plomb et laissent un résidu jaune d'iodure, qui ne dissout plus que difficilement.

Lorsqu'on met de l'oxyde de plomb même en grand excès au contact d'une solution d'iodure de potassium, on constate que celui-ci ne disparaît jamais d'une manière totale, et c'est qu'en effet la potasse qui se forme est susceptible de décomposer à son tour l'iodure de plomb en donnant de l'oxyiodure. Si l'on introduit de l'iodure de plomb dans une liqueur alcaline, il perd sa couleur et se transforme en une substance cristallisée qui n'est autre que l'oxyiodure dont on vient de parler. La décomposition de l'iodure métallique par la potasse avec production d'oxyiodure est encore une conséquence du théorème du travail maximum, car on a

$$\underset{82^{cal},3}{KO,HO\text{ diss.}} + \underset{42^{cal}}{2PbI\text{ sol.}} = \underset{74^{cal},7}{KI\text{ diss.}} + \underset{26^{cal},7}{PbO,HO\text{ sol.}} + \underset{21^{cal}}{PbI\text{ sol.}}$$

Le premier membre correspond à $124^{cal},3$ dégagées, le second à $122^{cal},4$ seulement; mais, comme l'oxyde et l'iodure de plomb donnent naissance à de l'oxyiodure, il faut ajouter au second membre la chaleur de formation de ce dernier; pour rendre possible le système du second membre, il suffit que cette quantité atteigne $1^{cal},9$, valeur compatible avec la stabilité de l'oxyiodure de plomb.

Ainsi, dans la même liqueur, deux réactions peuvent avoir lieu :

1° Décomposition de l'iodure de potassium et de l'oxyde de plomb avec production de potasse et d'oxyiodure partiellement dissocié; 2° décomposition inverse de la potasse et de l'iodure de plomb, avec formation d'oxyiodure et d'iodure de potassium. Ces deux actions doivent donner lieu nécessairement à un état particulier d'équilibre entre les divers éléments que la liqueur renferme, et celle-

ci contient toujours de la potasse et de l'iodure de potassium à l'état de liberté.

Pour évaluer les quantités respectives de ces deux corps, on peut ajouter à une dissolution titrée de potasse un excès d'iodure de plomb, puis, toute réaction terminée, doser dans la liqueur la potasse et l'iodure de potassium. On peut aussi introduire un excès d'oxyde de plomb hydraté dans une solution donnée d'iodure de potassium, où l'on recherchera ensuite la potasse formée et l'iodure restant. On trouve ainsi qu'à une température invariable il existe une infinité de proportions de potasse et d'iodure de potassium capables de se tenir respectivement en équilibre; ces quantités sont à 18° par exemple, et dans 100gr d'eau :

Potasse.	Iodure de potassium.
7,2	8,0
18,2	35,0
22,1	45,5
28,0	60,0

En prenant comme coordonnées d'un point du plan les proportions de potasse et d'iodure alcalin qui s'équilibrent réciproquement, on voit qu'à chaque température correspond une courbe très régulière qui représente tous les équilibres possibles à cette température. Si en effet, à une dissolution quelconque d'iodure de potassium ou de potasse, on ajoute un excès d'oxyde ou d'iodure de plomb, il se formera de l'oxyiodure, de la potasse dans la liqueur iodurée, de l'iodure de potassium dans la dissolution alcaline, et la réaction s'arrêtera quand les proportions d'iodure alcalin et d'alcali correspondront aux coordonnées de l'un des points de notre courbe. Une fois l'équilibre atteint, si l'on vient à le rompre en ajoutant de la potasse par exemple, une partie de celle-ci réagira sur de l'iodure de plomb; mais l'action cessera de nouveau quand les quantités d'iodure de potassium et de potasse libres seront les coordon-

nées d'un nouveau point de la courbe. Celle-ci représentera donc d'une manière générale tous les équilibres possibles à une température déterminée, elle définira les circonstances dans lesquelles les deux réactions inverses pourront se produire, ou devront cesser d'avoir lieu.

Les choses se passeront ainsi tant que les quantités d'iodure de potassium et de potasse contenues dans la liqueur considérée ne sont pas très éloignées de celles qui conviennent à un point de la courbe considérée; la réaction se modifie quand la potasse est en grand excès par rapport à l'iodure de potasssium. Dans ce cas l'oxyiodure de plomb PbI, PbO est décomposé par la liqueur alcaline avec formation d'un nouvel oxyiodure et d'iodure de potassium. Un nouveau système d'équilibres s'établit entre deux réactions inverses qui donnent toutes deux le second oxyiodure, et la courbe qui les figure diffère de la précédente en ce que la proportion de potasse qui équilibre un poids donné d'iodure de potassium est plus grande que celle qui détermine l'état d'équilibre quand il s'agit de produire le composé 2(PbI, PbO)HO.

La manière la plus simple d'obtenir le nouveau composé consiste à traiter à chaud de l'iodure de plomb par une dissolution concentrée de potasse. La liqueur dépose par refroidissement de belles aiguilles blanches, nacrées, réunies en groupes rayonnés; soumises à l'action de la chaleur, elles perdent de l'eau en devenant jaunes, les acides les décomposent en laissant de l'iodure de plomb; leur composition répond à la formule PbI, 5PbO, 7HO, comme le montrent les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Pb......	78,55	78,88
I.......	15,79	16,05
O.......	5,66	5,07
	100,00	100,00
Eau.....	7,31	7,37

Quand l'iodure de potassium retient de l'iode en dissolution, l'action de l'oxyde de plomb hydraté sur lui reste le même, et il se forme de l'oxyiodure PbI, PbO. Toutefois il peut, dans certaines circonstances, se former en même temps des produits colorés, sur la nature et les propriétés desquels nous reviendrons ultérieurement.

III. *Action du carbonate de plomb sur l'iodure de potassium, et réaction inverse.* — Si l'on effectue les opérations qui précèdent non plus à l'abri de l'atmosphère, mais à son contact, l'oxyde de plomb et la potasse se combinent à l'acide carbonique; les réactions deviennent alors plus complexes, car les carbonates qui se produisent sont capables d'y participer.

Le carbonate de plomb récemment précipité et humide ne paraît pas attaqué à la température ordinaire par l'iodure de potassium, même en solution concentrée; le fait peut tenir à l'insolubilité du carbonate; mais, si l'on fait passer dans la liqueur un courant d'acide carbonique qui le dissout partiellement, on le voit au bout de quelques instants se transformer en belles aiguilles blanches dont la composition est :

	Trouvé.	Calculé.
Pb......	26,46	26,19
I.......	63,49	63,98
K......	10,31	9,82
	100,00	100,00
Eau.....	8,09	8,31

C'est le composé KI, PbI, 4HO, que nous avons obtenu directement par l'action de l'iodure de plomb sur celui de potassium.

La décomposition du carbonate de plomb, dans ces cir-

constances, est bien conforme aux données de la Thermochimie; on a, en effet,

$$\underset{84^{cal},7}{CO^2PbO, HO\ sol} + \underset{74^{cal},7}{KI\ diss.} + \underset{51^{cal},3}{CO^2\ diss.} = \underset{227^{cal},4}{2CO^2KO, HO\ diss.} + \underset{21^{cal}}{PbI\ sol.}$$ [1]

La chaleur dégagée par la formation des corps du premier membre est $245^{cal},2$, celle qui correspond au second est $248^{cal},4$, auxquelles il faut ajouter la chaleur de formation de l'iodure double; la décomposition du carbonate de plomb par l'iodure de potassium avec formation de bicarbonate de potasse et d'iodure de plomb qui devient iodure double s'effectue donc nécessairement.

Quand, au lieu d'opérer en présence d'un excès d'iodure de potassium, c'est le carbonate de plomb qui domine, les choses se passent d'une manière un peu différente. Prenons du carbonate de plomb hydraté en suspension dans de l'eau traversée par un courant d'acide carbonique à la température ordinaire, et ajoutons-y une petite quantité d'iodure de potassium; on voit presque immédiatement le carbonate de plomb jaunir, et se former de beaux cristaux d'iodure de plomb, mais bientôt la réaction s'arrête; il se produit en effet du bicarbonate de potasse, et celui-ci peut décomposer l'iodure de plomb avec facilité, en régénérant du carbonate de plomb et de l'iodure de potassium, car on a

$$\underbrace{\underset{227^{cal},4}{2CO^2KO, HO\ diss.} + \underset{42^{cal}}{2PbI\ sol.} + \underset{34^{cal},5}{HO}}_{303^{cal},9} = \underbrace{\underset{238^{cal},4}{2(CO^2PbO, HO)\ sol.} + \underset{149^{cal},4}{2KI\ diss}}_{387^{cal},8}$$

---

[1] $C + O^2$ donnant CO^2 dissous dégage $+ 51^{cal},3$. — $Pb + O + HO$ donnant PbO, HO solide en dégage $+ 26,7$. — La combinaison de l'oxyde de plomb en dissolution très étendue à l'acide carbonique dissous en dégage $+ 6,7$. — La formation du bicarbonate de potasse solide à partir de ses éléments dégage $+ 232,7$, et le sel en se dissolvant dans l'eau en absorbe $-5,3$ (M. Berthelot, *Mécanique chimique*, t. I, p. 373, 377, 384, 390, 536).

Nous nous trouvons donc ici encore en présence de deux réactions inverses possibles : d'une part, décomposition du bicarbonate de plomb par l'iodure de potassium avec formation d'iodure de plomb ; d'autre part, décomposition de l'iodure de plomb par le bicarbonate de potasse avec production d'iodure de potassium. De là résulte nécessairement un état déterminé d'équilibre entre les différentes substances mises en présence.

Il est aisé d'arriver, au moyen de deux procédés qui se contrôlent mutuellement, à la connaissance des conditions d'équilibre.

1° On introduit dans une certaine masse d'eau un poids connu de bicarbonate de potasse et une très faible quantité de carbonate de plomb, puis on fait passer dans la liqueur un courant d'acide carbonique. On ajoute alors peu à peu de l'iodure de potassium, jusqu'à ce que le carbonate de plomb commence à jaunir, ce qu'il est facile de constater en plaçant à côté du tube dans lequel on opère un second tube témoin tout semblable auquel on n'ajoutera pas d'iodure alcalin; celui-ci permettra de saisir par comparaison la plus faible nuance jaune qui apparaît dans le premier. On détermine ainsi la proportion maximum d'iodure de potassium que la dissolution considérée de bicarbonate de potasse peut renfermer, sans qu'il y ait formation d'iodure de plomb.

2° On met une petite quantité d'iodure de plomb en suspension dans une liqueur titrée d'iodure de potassium, et l'on ajoute peu à peu du bicarbonate de potasse jusqu'à ce que l'iodure de plomb jaune soit transformé en carbonate blanc. La réaction est plus lente que la précédente et les mesures moins faciles; toutefois les deux procédés conduisent aux mêmes résultats.

On constate ainsi qu'à température constante il existe une infinité de proportions de bicarbonate de potasse et d'iodure de potassium capables de se tenir réciproque-

ment en équilibre vis-à-vis de l'iodure ou du carbonate de plomb. On peut, comme on l'a fait précédemment, considérer les quantités correspondantes comme coordonnées d'un point du plan, et l'on obtient alors une courbe régulière qui représente tous les groupes binaires de bicarbonate de potasse et d'iodure de potassium capables, à la température de l'expérience, de se tenir respectivement en équilibre. On trouve, par exemple, à 15° dans 1000^{gr} d'eau :

Bicarbonate de potasse.	Iodure de potassium.
gr 0,35	gr 30
0,70	42
1,05	55
1,40	68
1,75	78
2,10	90
2,45	102,5
3,50	152
3,85	170
4,20	»

Quand le poids de bicarbonate de potasse atteint 4^{gr} environ, on ne voit plus apparaître la couleur jaune de l'iodure de plomb; c'est qu'en effet la proportion d'iodure de potassium est dès lors suffisante pour permettre l'existance de l'iodure double PbI, KI, 4HO, que l'on voit alors se déposer en belles aiguilles blanches et soyeuses. Celles-ci subissent d'ailleurs, elles aussi, l'action du bicarbonate de potasse, qui, s'il est en excès, les transforme en carbonate de plomb.

Une fois l'équilibre atteint dans la liqueur, si l'on ajoute à celle-ci un peu d'iodure de potassium, une proportion correspondante de carbonate de plomb est décomposée, un peu de bicarbonate de potasse se forme, et la réaction s'arrête quand on a atteint un nouvel état d'équilibre corres-

pondant à un autre point de la courbe. Le contraire a lieu si l'on augmente la proportion de bicarbonate de potasse, c'est alors de l'iodure de plomb qui est détruit, jusqu'à ce qu'un nouvel équilibre soit atteint ou que tout l'iodure ait été décomposé.

On comprend donc bien que dans les conditions de ces expériences, si l'on met des bicarbonates de potasse et de plomb en présence d'iodure de potassium, il pourra se former de l'iodure de plomb, ou ne pas s'en produire, suivant les proportions relatives des substances que la liqueur renferme; de plus, au cas où l'iodure de plomb peut prendre naissance, il pourra, selon les proportions d'iodure alcalin qu'il rencontrera dans la liqueur, ou bien demeurer sous la forme de cristaux jaunes, ou bien se transformer en iodure double de potassium et de plomb. Si, au lieu d'un excès d'iodure alcalin, la liqueur renferme du carbonate de plomb inaltéré, celui-ci pourra se combiner à de l'iodure pour donner un composé PbI, CO^2PbO analogue à la phosgénite $PbCl, CO^2PbO$.

Enfin, suivant les proportions relatives d'iodure et de carbonate de plomb qui resteront non décomposées et non combinées, on obtiendra des mélanges non homogènes et à proportions variables des différents composés ci-dessus indiqués; dans tous les cas, un excès de bicarbonate de potasse les ramène à l'état de bicarbonate de plomb, une quantité suffisante d'iodure de potassium les transforme en cristaux de l'iodure double $PbI, KI, 4HO$.

On voit, sans qu'il y ait lieu d'insister sur ce point, à quels phénomènes complexes, mais faciles à analyser, peut donner lieu l'action de l'oxyde de plomb sur l'iodure de potassium, quand on opère au contact de l'acide carbonique atmosphérique. En présence d'un excès de ce gaz, l'oxyde de plomb se transforme en carbonate, et les choses se passent comme nous venons de l'indiquer.

Dans toutes ces expériences il faut nécessairement em-

ployer l'oxyde et le carbonate de plomb hydratés. La litharge, la céruse, etc., sont bien plus difficilement attaquées, et il faut avec ces matières un temps très considérable pour atteindre la limite des réactions.

IV. *Action du peroxyde de plomb sur l'iode.* — Lorsqu'on met du peroxyde de plomb hydraté dans de l'eau saturée d'iode, on la voit se décolorer au bout de quelques heures. En la renouvelant successivement jusqu'à ce que la décoloration cesse de se produire, on constate que le bioxyde de plomb se modifie peu à peu; il se transforme en paillettes brillantes et en même temps sa couleur s'affaiblit. L'opération est très longue à terminer à cause de la très faible solubilité de l'iode, mais finalement on obtient une substance blanche formée de petites paillettes transparentes, et qui n'agit plus sur l'iode à la température ordinaire.

La liqueur de laquelle l'iode libre a disparu le retient à l'état de combinaison. En effet, quelques gouttes d'acide nitrique la rendent jaune, le nitrate d'argent y donne un précipité blanc d'iodate altérable à la lumière et très soluble dans l'ammoniaque; l'acide chlorhydrique décompose ce précipité avec production de chlorure d'iode et dépôt de chlorure d'argent, etc. L'hydrate de peroxyde de plomb, au contact de l'eau iodée, a donné du protoxyde de plomb et de l'acide iodique

$$\underset{133^{cal},5+q}{5PbO^2, HO \text{ solide}} + I = \underset{21^{cal},9}{IO^5 \text{ dissous}} + \underset{133^{cal},5}{5PbO, HO \text{ solide}}$$

La réaction est facile à comprendre : il suffit, pour qu'elle ait lieu, que la chaleur de formation de l'acide iodique soit supérieure à la quantité q que dégage l'oxyde de plomb hydraté en s'unissant à de l'oxygène pour former de l'hydrate de bioxyde de plomb.

Le peroxyde de plomb est, au contraire, sans action sur les dissolutions de chlore et de brome, et en effet les com-

binaisons oxygénées de ces corps, même à l'état de dissolution, se forment avec absorption de chaleur.

Il est très difficile d'obtenir, dans cette réaction, du protoxyde de plomb pur; il faut, en effet, une énorme quantité d'eau pour dissoudre l'iode nécessaire à transformer une petite quantité de peroxyde de plomb, et cette eau retient en dissolution de l'acide carbonique qu'il est bien difficile d'éliminer totalement; aussi l'oxyde de plomb obtenu renferme-t-il toujours une certaine quantité de carbonate, et si l'on opère au contact de l'air les cristaux qui se déposent sont du carbonate de plomb. La réaction est très lente, le peroxyde de plomb reste enfermé à l'intérieur des cristaux de protoxyde ou de carbonate qui le protègent contre l'action de l'iode, si bien qu'au bout de plusieurs semaines le produit obtenu est encore légèrement coloré, et traité par l'acide azotique étendu il laisse comme résidu quelques traces de peroxyde inaltéré.

Cette opération et les expériences qui vont suivre ne sont possibles que si l'on emploie du bioxyde de plomb hydraté. Celui qu'on extrait du minium est d'une attaque extrêmement lente, et les procédés indiqués pour obtenir le bioxyde hydraté (action du chlore ou de l'acide hypochloreux sur l'oxyde de plomb, etc.) ne donnent que des produits impurs plus ou moins mélangés de chlorure de plomb. J'ai obtenu cet hydrate pur et en grande quantité à l'aide d'un procédé fondé sur l'emploi du chlorhydrate perchloruré de plomb.

On prépare une solution limpide de ce composé, soit en attaquant le chlorure de plomb par le chlore et l'acide chlorhydrique (*Comptes rendus*, t. XCI, p. 765), soit en dissolvant de l'oxyde puce du commerce dans de l'acide chlorhydrique pur et refroidi. La liqueur jaune rougeâtre ainsi obtenue est diluée dans beaucoup d'eau, puis saturée par un excès de potasse; le peroxyde hydraté qui se dépose est lavé par décantation jusqu'à pureté parfaite. On ob-

tient ainsi un précipité brun très facilement attaquable; séché à 15°, il retient environ $3^{éq}$ d'eau, qu'il perd vers 150°. Il reste alors du peroxyde de plomb anhydre et pur, mais moins facilement attaqué que l'hydrate, par l'iode ou par les iodures alcalins.

V. *Action du peroxyde de plomb sur l'iodure de potassium.* — Le bioxyde de plomb décompose une solution, si étendue qu'elle soit, d'iodure de potassium : il se forme du protoxyde de plomb et de la potasse, en même temps que de l'iode est mis en liberté. On voit apparaître au bout de quelques heures de belles aiguilles blanches brillantes, dont le nombre augmente peu à peu; la réaction est assez lente, mais on obtient finalement de beaux cristaux d'un produit dont la composition est la suivante :

	Trouvé.	Calculé.
Pb......	61,30	60,64
I.......	36,40	37,02
O.......	2,40	2,34
	100,00	100,00

C'est l'oxyiodure PbI, PbO que nous avons déjà obtenu par l'action de l'oxyde de plomb sur l'iodure de potassium. On peut regarder la réaction comme s'accomplissant en deux phases : 1° décomposition de l'iodure de potassium par le peroxyde de plomb avec formation de protoxyde et de potasse :

$$\underbrace{PbO^2, 3HO \text{ solide} + KI \text{ diss.}}_{\substack{26^{cal},7 + 69 + q \quad 74^{cal},7 \\ 170^{cal},4 + q}} = \underbrace{PbO, HO \text{ sol.} + KO, HO \text{ diss.} + I + HO}_{\substack{26^{cal},7 \quad 116^{cal},8 \quad 34^{cal},5 \\ 178^{cal}}}$$

On peut admettre que la chaleur de formation de l'hydrate de peroxyde de plomb diffère peu de celle de l'hydrate de protoxyde, et il suffit qu'elle s'en écarte de moins de $+ 7^{cal},6$ pour que le système du second membre se produise en vertu de la loi du travail maximum.

2° Décomposition de l'oxyde de plomb par l'iodure de potassium, réaction que nous avons étudiée plus haut.

Si le peroxyde de plomb se trouve en présence d'une faible quantité d'iodure de potassium, il y a tout d'abord mise en liberté d'iode avec formation d'oxyiodure, mais bientôt la réaction s'arrête par suite de l'équilibre qui s'établit entre la potasse formée et l'iodure de potassium restant; l'iode libre agit alors sur le bioxyde de plomb qu'il ramène à l'état de protoxyde en se transformant en acide iodique; la liqueur contient donc de l'iodate de potasse et tout l'iode en disparaît; le précipité complexe est formé d'un excès d'hydrate de peroxyde de plomb, de protoxyde et d'oxyiodure, en proportions qui dépendent des quantités d'iodure de potassium et d'hydrate de peroxyde que la dissolution renfermait au commencement de l'expérienee.

L'opération ne réussit plus si l'on remplace l'iodure de potassium par le chlorure ou par le bromure de ce métal, le peroxyde de plomb reste inaltéré. La chaleur de formation ($82^{cal},3$) de la potasse hydratée est, en effet, notablement inférieure à celles (91^{cal}) du bromure de potassium, et ($100^{cal},8$) du chlorure dissous. Cette différence ne peut être compensée par la variation de chaleur q, nécessairement faible si elle est positive, qui accompagne la transformation de l'hydrate de protoxyde de plomb en hydrate de peroxyde.

Avec l'iodure de sodium, les choses se passent tout comme avec celui de potassium; on a en effet (*Mécanique chimique*, t. I, p. 376-380) :

$$\underbrace{\underset{26^{cal},7+69^{cal}+q}{PbO^2, 3HO\,\text{sol.}} + \underset{70^{cal},1}{NaI\,\text{diss.}}}_{165^{cal},8+q} = \underbrace{\underset{26^{cal},7}{PbO, HO\,\text{sol.}} + \underset{112^{cal},1}{NaO\,HO\,\text{diss.}} + I + \underset{34^{cal},5}{HO.}}_{173^{cal},3}$$

Pour la même raison que précédemment, le peroxyde de plomb ne décompose ni le bromure ni le chlorure de sodium.

VI. *Action du peroxyde de plomb sur les iodures alcalins en présence de l'acide carbonique.* — 1° Quand, au lieu d'effectuer les réactions que nous venons d'étudier en vase fermé, on permet l'accès de l'air, c'est-à-dire la formation dans la liqueur du carbonate ou du bicarbonate de potasse, les phénomènes deviennent bien autrement compliqués. On observe tout d'abord qu'un mélange d'iodure de potassium et d'hydrate de peroxyde de plomb exposé à l'air se transforme en cristaux plus rapidement que si l'on opère à l'abri de l'atmosphère; la liqueur se charge d'iode, et au bout de quelques jours tout le bioxyde de plomb est transformé en petites aiguilles blanches légèrement jaunâtres, qui renferment :

	Trouvé.	Calculé.
K......	9,41	9,46
Pb.....	50,67	50,48
I.......	29,89	30,82
CO^2.....	5,35	5,33
O......	4,68	3,91
	100,00	100,00
Eau.....	4,47	4,18

composition qui s'accorde avec la formule

$$PbI, PbO, CO^2KO, 2HO.$$

Ainsi la réaction diffère de celle qui se produit en vase fermé, en ce que la potasse a attiré l'acide carbonique de l'air, et le carbonate de potasse formé s'est combiné à l'oxyiodure de plomb.

Le sel obtenu ainsi se présente sous la forme de petites aiguilles que la chaleur décompose en leur enlevant de l'eau : elles deviennent jaune d'or, et si on les chauffe davantage elles fondent en un liquide brun foncé qui se prend en une masse jaune par le refroidissement. Les acides étendus en dégagent de l'acide carbonique, dissolvent de l'oxyde de plomb, et laissent un résidu d'iodure

plus difficilement soluble, mais qu'on arrive à faire disparaître en chauffant la dissolution.

Ce composé ne se forme que lentement dans les circonstances que nous venons d'indiquer. On peut l'obtenir beaucoup plus vite si l'on ajoute au mélange de bioxyde de plomb et d'iodure de potassium quelques bulles d'acide carbonique, ou bien une très faible quantité de carbonate ou de bicarbonate de potasse; dans les deux cas il est parfaitement cristallisé. I a été obtenu avec l'acide carbonique, II et III avec du carbonate de potasse; l'oxygène est partout dosé par différence

	I.	II.	III.	Calculé.
Pb	50,51	50,70	51,05	50,48
K	9,08	9,29	9,21	9,46
I	30,43	31,27	31,41	30,82
CO^2	5,24	5,07	5,48	5,33
O	4,74	3,67	2,85	3,91
	100,00	100,00	100,00	100,00
Eau	3,75	4,06	3,78	4,18

2° Toutefois, en opérant comme on vient de le dire, on est moins sûr du résultat qu'en abandonnant la liqueur au contact de l'air. Si, en effet, la proportion d'acide carbonique ou de bicarbonate de potasse dépasse une certaine limite, très faible d'ailleurs, il se produit un nouveau composé plus riche en acide carbonique. Il se dépose sous la forme de paillettes brillantes, jaunes, auxquelles l'iode qui charge la liqueur donne souvent une nuance verte, et qui renferment :

	Trouvé.	Calculé.
Pb	46,26	46,58
K	13,19	13,10
I	29,02	28,44
CO^2	7,47	7,39
O	4,06	4,52
	100,00	100,00
Eau....	2,25	1,97

Ces nombres conduisent à la formule

$$2(PbI, PbO), 3(CO^2KO), 2HO.$$

3° Lorsqu'on dirige un courant d'acide carbonique dans un mélange de bioxyde de plomb et d'iodure de potassium contenant un grand excès de ce dernier, il se sépare, comme dans les cas précédemment examinés, de l'iode qui colore fortement le liquide en se dissolvant dans l'iodure de potassium; le bioxyde de plomb change de couleur, il devient bleu, puis vert (nous reviendrons plus bas sur ce fait), et bientôt disparaît entièrement. Il est alors remplacé par de belles aiguilles brillantes, blanches quand elles sont pures, mais très difficiles à débarrasser entièrement de la liqueur très colorée qui les baigne et qui les colore en jaune plus ou moins foncé. Ces aiguilles sont formées par l'iodure double $PbI, KI, 4HO$, ou bien, quand la liqueur renferme des proportions convenables de carbonate de potasse et d'iodure de potassium, par une combinaison de carbonate de potasse avec cet iodure double, combinaison répondant à la formule $PbI, KI, CO^2KO, 3HO$, déduite des nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Pb	23,21	22,31
K	16,66	16,73
I.......	54,17	54,50
CO^2.....	4,76	4,72
O.......	1,20	1,74
	100,00	100,00
Eau.....	5,88	5,48

La chaleur fait dégager l'eau de ces cristaux, qui alors deviennent jaunes. Chauffés au sein de la liqueur mère, ils se décomposent; il se dégage d'abord de l'acide carbonique et l'on voit se former des paillettes jaunes dès que, grâce à l'échauffement de la liqueur, la quantité d'iodure de potassium que celle-ci renferme est insuffisante pour em-

pêcher la dissociation de l'iodure double. Si l'on chauffe davantage, ces paillettes disparaissent à leur tour, l'influence du bicarbonate de potasse l'emporte, et l'on voit se déposer rapidement une combinaison qui se forme toujours en présence du carbonate de potasse en excès. C'est un carbonate double, répondant à la formule

$$2\,PbO\,CO^2,\ CO^2KO.$$

Le composé $PbI, KI, CO^2KO, 3HO$ est décomposé par les acides étendus : il se dégage de l'acide carbonique avec dépôt d'iodure de plomb. L'eau également le décompose.

4° Enfin, lorsqu'au lieu d'opérer en présence d'un excès d'iodure de potassium on fait agir le bioxyde de plomb sur un mélange de cet iodure avec un excès de bicarbonate de potasse, la transformation est très rapide, de l'iode est mis en liberté, et il se dépose une poudre cristalline, blanc jaunâtre, qui renferme :

	I.	II.	Calculé.
Pb	61,32	61,23	61,72
K	11,32	12,36	11,57
CO^2	19,89	19,66	19,76
O	7,47	6,75	6,95
	100,00	100,00	100,00

C'est le carbonate double $2(PbO\,CO^2)KO\,CO^2$, que nous avons rencontré tout à l'heure, et en lequel se transforment les divers composés que nous venons de décrire, lorsqu'on les traite par du bicarbonate de potasse en excès.

Maintenant que nous connaissons ces composés, les circonstances dans lesquelles ils se forment et celles de leur décomposition, il devient possible d'analyser les phénomènes complexes qui prennent naissance quand le bioxyde de plomb se trouve au contact d'iodure de potassium et d'acide carbonique. Il y a tout d'abord mise en liberté d'une certaine quantité d'iode et en même temps forma-

tion d'oxyde de plomb et de potasse que l'acide carbonique transforme immédiatement en bicarbonates. Si la liqueur renferme très peu d'iodure de potassium, le carbonate alcalin formé empêchera le carbonate de plomb de décomposer cet iodure, et le précipité ne contiendra que du carbonate de plomb. Si la liqueur est assez riche en iodure de potassium pour que de l'iodure de plomb puisse prendre naissance, et nous avons dit plus haut (II) dans quelles conditions sa formation aux dépens du carbonate de plomb et de l'iodure de potassium est possible, cet iodure se formera. Ainsi, tout d'abord, une dissolution d'iodure de potassium à un certain titre étant donnée, les composés formés varieront avec la quantité de peroxyde de plomb qu'on y introduira, c'est-à-dire avec la proportion d'iodure de potassium qui restera non décomposée, et avec celle de bicarbonate de potasse formé. Dans la même liqueur initiale, on pourra donc, suivant la quantité de peroxyde ajoutée, obtenir du carbonate, de l'iodure de plomb, ou un mélange de ces deux corps. Il faut observer d'ailleurs qu'à mesure que le bicarbonate de potasse augmente dans la dissolution, il faut que la proportion d'iodure de potassium qu'elle renferme s'accroisse beaucoup plus vite pour que la formation de l'iodure de plomb reste possible. Le phénomène dépend donc des quantités de peroxyde de plomb introduites dans la liqueur.

Admettons que de l'iodure de plomb se produise, il se combinera à de l'oxyde, et nous verrons se former des combinaisons de l'oxyiodure relativement très stable PbI, PbO, avec du carbonate de potasse; selon la proportion de bicarbonate contenue dans la liqueur, nous aurons

$$PbI, PbO, CO^2KO, 3HO$$

ou bien

$$2(PbI, PbO), 3(CO^2KO), 2HO.$$

Enfin, si l'iodure de potassium resté libre est en quan-

tité suffisante pour permettre la formation de l'iodure double $PbI, KI, 4HO$, les sels précédents seront décomposés en partie, et alors ils resteront mélangés avec cet iodure double, ou en totalité, cas auquel ce dernier restera seul. Si, la formation de ce sel double restant toujours possible, la quantité de peroxyde de plomb introduite est suffisante pour donner une proportion de bicarbonate de potasse susceptible d'empêcher la dissociation du composé $KIPbI, CO^2KO, 3HO$, c'est lui qu'on obtiendra comme produit définitif de la réaction.

En dernier lieu, on comprend que, si l'on vient à élever la température de la liqueur, tout se passe comme si l'on diminuait la quantité d'iodure de potassium qu'elle renferme ou comme si l'on augmentait sa richesse en carbonate de potasse. Si donc on échauffe lentement le mélange, on repassera en sens inverse par les composés successifs que nous venons de signaler, pour aboutir en dernière analyse à celui qui se forme toujours en présence d'un excès de bicarbonate de potasse, c'est-à-dire au carbonate double $2(CO^2PbO)CO^2KO$.

Ces phénomènes, au lieu de se produire avec rapidité, peuvent se succéder lentement si l'on prévient l'agitation des liqueurs. Si, par exemple, on ajoute à une solution étendue d'iodure de potassium quelques gouttes de bicarbonate de potasse et un peu de bioxyde de plomb, celui-ci se rassemble au fond du tube, que nous supposons vertical, et au bout de quelques heures il est transformé en aiguilles blanches de $PbI, PbO, CO^2KO, 3HO$; le phénomène s'arrêtera là si la proportion de carbonate de potasse est convenable. Si elle est un peu plus grande, le composé

$$2(PbI, PbO), 3(CO^2KO), 2HO$$

pourra prendre naissance, mais sa formation sera lente; au contact des cristaux qui occupent le fond du tube, il y a en effet un changement de densité par suite de la réac-

tion, mais il est si faible que le mélange des diverses couches liquides ne s'effectue qu'avec une grande lenteur. Si le carbonate alcalin est en faible excès, le dépôt de cristaux se transformera peu à peu dans le carbonate double $2(PbO\,CO^2)CO^2KO$, mais il faudra plusieurs heures pour terminer la réaction.

En remplaçant, dans toutes ces expériences, l'iodure de potassium par celui de sodium, on constate des phénomènes tout à fait du même ordre, avec production de composés entièrement analogues.

VII. *Iodure de plomb bleu.* — Différents auteurs [1] ont décrit sous ce nom des précipités bleus ou violets qui se produisent dans des circonstances diverses, et qui renferment de l'iode, de l'iodure de plomb, de l'oxyde de plomb et parfois de l'acide carbonique. Ces savants leur attribuent des formules variables et complexes, telles que $PbI, PbOI, PbI; PbOI, 4CO^2PbO$; etc. On peut, en effet, obtenir des matières colorées dans plusieurs cas, et nous allons examiner comment il convient de les envisager.

1° L'oxyde de plomb hydraté, mis en contact avec de l'eau iodée, se colore immédiatement d'abord en jaune, puis en brun, finalement en violet noir si la dissolution d'iode est en excès. La matière, lavée et séchée, n'est pas homogène; on y trouve de petits cristaux microscopiques d'hydrate d'oxyde de plomb, colorés par de l'iode, et une substance floconneuse amorphe fortement teintée. Ce mélange violet foncé demeure sans altération dans l'eau iodée; il répand une forte odeur d'iode, et colore immédiatement l'empois d'amidon; l'eau, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone lui enlèvent de l'iode; enfin, soumis à l'action de la chaleur, il dégage de l'iode et de l'eau, et il

---

[1] Berzélius, 2e édition française, t. IV, p. 73. — Durand, *Neu Journal Pharm.*, t. II, p. 311. — Jammes, *Neu Journal Pharm.*, t. III, p. 256. — Filhol, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 761.

reste un résidu jaune contenant des proportions variables d'iodure et d'oxyde de plomb, où ce dernier domine de beaucoup.

On est ici en présence d'une substance non homogène dans laquelle l'oxyde de plomb cristallin s'est à peine coloré, tandis que l'oxyde plus ou moins gélatineux a simplement condensé de l'iode à sa surface. Il s'est comporté dans ce cas comme les oxydes de fer, d'aluminium, de zinc, de manganèse, etc., comme la litharge elle-même, vis-à-vis des matières colorantes, ou comme le fait le charbon vis-à-vis de l'iode qu'il enlève à sa dissolution dans l'iodure de potassium.

2° Nous avons vu que l'hydrate d'oxyde de plomb, en agissant sur l'iodure de potassium, donne de l'oxyiodure de plomb et de la potasse, et, si la proportion d'iodure alcalin est insuffisante, la réaction s'arrête alors qu'il reste encore de l'oxyde de plomb inaltéré.

En répétant l'opération avec de l'iodure de potassium chargé d'iode, les mêmes phénomènes auront lieu; si tout l'oxyde est transformé en oxyiodure, celui-ci donnera des cristaux à peine colorés; mais, si la réaction cesse alors qu'il reste encore une quantité notable d'oxyde de plomb libre, ce dernier entraînera de l'iode comme au cas précédent; on obtient alors une masse violet foncé, presque noire, contenant des cristaux d'oxyiodure, puis de l'hydrate de plomb floconneux ou amorphe, coloré par de l'iode qu'il retient fixé sur lui. Tant qu'on n'obtient pas seulement de l'oxyiodure, la composition du produit coloré est variable; l'iode qui le colore peut être enlevé par la chaleur, et partiellement au moins, à l'aide de divers réactifs; la masse est d'autant plus foncée qu'elle contient plus d'oxyde de plomb hydraté.

3° Lorsqu'on ajoute à une dissolution d'iodure de potassium du bicarbonate de potasse, puis une petite quantité de peroxyde de plomb hydraté, on voit ce dernier éprouver une modification rapide. En même temps que de l'iode

se sépare, le peroxyde de plomb se transforme en une substance volumineuse brune qui bientôt se rassemble en un précipité coloré. Celui-ci n'est pas homogène; il renferme des petits cristaux peu colorés et des flocons d'apparence amorphe, qui, d'abord bruns, puis verts, deviennent rapidement bleu foncé. Cette matière demeure quelque temps en cet état, puis elle pâlit peu à peu, se transforme en cristaux de PbI, PbO, CO^2KO, et finalement, si le bicarbonate est en excès, dans le carbonate double $2(CO^2PbO)CO^2KO$. Le précipité bleu peut être lavé et séché sans difficulté; examiné au microscope, on y trouve des petits rhomboèdres transparents, incolores ou peu colorés, et des masses opaques, très fortement teintées, mais transparentes et cristallisées à la surface; il y a d'autant plus de cristaux que la matière est moins foncée, et les masses amorphes disparaissent en même temps que la coloration. La composition de la substance bleue non homogène est très variable : tantôt elle renferme très peu d'iode, tantôt elle en contient davantage, et celui qui la colore s'échappe par l'action de la chaleur, ou peut être peu à peu enlevé par divers réactifs, tels que les solutions alcalines étendues, l'acide chlorhydrique faible, les dissolvants ordinaires de l'iode, etc.

Il n'y a pas lieu du reste d'attribuer la coloration de ces matières à la formation d'un composé du plomb plus riche en iode que l'iodure; dans aucun cas celui-ci ne paraît apte à se combiner avec une proportion nouvelle d'iode. L'iodure de plomb, mis en contact avec une solution d'acide iodhydrique ou d'iodure de potassium saturée d'iode, cristallise ou se transforme en iodure double, mais sans changer de composition.

En définitive, les différents produits colorés dont nous venons d'indiquer les circonstances de formation ne sont pas homogènes et n'ont pas une composition constante. Ils ne prennent naissance que lorsque de l'hydrate d'oxyde de plomb non cristallisé se trouve en contact avec de l'iode,

soit dans une réaction qui s'accomplit, et alors la coloration est passagère, soit quand toute action est terminée, cas auquel elle est permanente. Le carbonate de plomb hydraté ne se comporte pas de même; mis dans l'eau iodée, il ne paraît pas apte à condenser de l'iode et ne se colore en aucune façon : c'est donc bien seulement quand de l'oxyde de plomb et de l'iode tous deux libres se trouvent en présence que la coloration apparaît. Ces raisons, le manque d'homogénéité des produits obtenus, la manière dont ils se comportent vis-à-vis des différents réactifs, ne permettent pas de les regarder comme des combinaisons définies, mais plutôt comme des mélanges variables, qui doivent leur coloration à une sorte de laque, formée par l'iode avec l'oxyde de plomb hydraté.

SUR LA CONVERSION DE L'ÉNERGIE RAYONNANTE EN VIBRATIONS SONORES [1];

Par M. William Henri PREECE,
Membre de la Société Royale, Électricien en Chef des Postes et Télégraphes du Royaume-Uni.

Mémoire lu le 10 mars 1881 devant la Société Royale de Londres.

Traduit, avec l'autorisation de l'Auteur,
Par M. Gustave RICHARD,
Ingénieur civil des Mines.

MM. Graham Bell et Tainter [2] ont démontré que, si on laisse, dans certaines circonstances, des rayons de lumière, intenses et périodiquement interrompus, tomber

---

[1] *On the conversion of radiante energy into sonorous vibrations*, publié par le *Telegraphic Journal* du 1er avril 1881.

[2] *American Association for the advancement of Science*. Boston, 27 août 1880.

sur des disques minces, d'à peu près n'importe quelle substance dure, ces rayons déterminent, dans les disques, des perturbations (*disturbances*) correspondant à leur périodicité, et d'où résultent des vibrations sonores. M. Bell [1] a subséquemment démontré que ces effets ne se produisent pas avec les substances dures seulement, mais qu'on peut aussi les réaliser avec des corps à l'état liquide ou gazeux.

Ces découvertes ont excité le plus vif intérêt; elles ont conduit à rechercher si les effets sonores sont dus, comme le croyaient les auteurs mêmes de ces découvertes, à l'action de la *lumière* ou, comme l'ont suggéré le président de la Société royale, le professeur Tyndall et d'autres savants, à l'action de la *chaleur* rayonnante.

MM. Bell et Tainter ont en partie résolu la question, en démontrant que les perturbations (*disturbances*) ne sont pas dues nécessairement à la lumière, puisque des lames de caoutchouc durci ou d'ébonite, substances opaques à la lumière, n'interrompent pas entièrement les sons, mais se laissent traverser par certains rayons qui continuent le phénomène. M. Mercadier [2], qui a étudié ce sujet avec le plus grand soin, a démontré que la production des sons est limitée aux rayons rouges et ultra-rouges. D'autre part, le professeur Tyndall a constaté que les vapeurs, telles que l'éther sulfurique, à la fois très absorbantes pour les rayons calorifiques et transparentes pour les rayons lumineux, sont très sensibles à cette action intermittente.

Dans un Mémoire plus récent, lu devant la Société Royale, le Dr Tyndall a démontré que ces effets sonores sont une fonction de tous les gaz et de toutes les vapeurs qui absorbent la chaleur rayonnante, et que l'intensité des sons produits est une mesure de cette absorption.

On rendrait positive la démonstration négative de

---

(1) *Journal of the Society of telegraph Engineers*, décembre 1880.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 6 décembre 1880.

MM. Bell et Tainter en constatant que l'ébonite est *diathermane*. L'auteur (M. Preece) se procura, dans ce but, des feuilles de différentes substances, et un radiomètre très sensible. Il employa, comme source d'énergie rayonnante, une bougie étalon et une lumière Drummond (*lime light*); il disposa la bougie à $0^m,100$, et la lumière Drummond à $1^m,22$, du radiomètre, soigneusement soustrait à toute influence perturbatrice autre que celle de la source d'énergie. On compta le nombre des tours du radiomètre par minute, et l'on prit la moyenne de plusieurs observations.

Les résultats de ces expériences sont résumés dans le Tableau ci-dessous, dont les nombres indiquent la *diathermancy* relative des substances expérimentées suivant la source de lumière employée.

Expériences sur la diathermancie.

	Source d'énergie rayonnante.	
Substances expérimentées.	Bougie placée à $0,^m100$ du radiomètre.	Lumière Drummond à $1^m,22$ du radiomètre.
Air	100	100
Ébonite n° 1, $0^m,004$ d'épaisseur	60	91
» 2, $0^m,009$ »	24,3	79,3
» 3, $0^m,009$ »	24,3	79,3
» 4, $0^m,009$ »	24,3	68,2
» 5, $0^m,009$ »	24,3	68,2
» 6, $0^m,004$ »	0	9
Caoutchouc brut naturel	44,3	61,4
» préparé	60	54,5
» vulcanisé	0	0
» et oxokérite	0	6,8
Oxokérite, $0^m,005$ d'épaisseur	0,14	9
Carbone, $0^m,002$ »	0	
Papier carbonisé	0	
Papier à lettre bleu	0	4,5
Papier à notes blanc	0	4,5
Papier mince	0	»
Tissus	0,6	»

La transparence de l'ébonite pour la chaleur se montra des plus variables : tandis que certains échantillons étaient aussi diathermanes que le cristal de roche, d'autres étaient complètement athermanes.

L'ébonite étant quelquefois diathermane et opaque, il est clair que les vibrations sonores de Bell et Tainter proviennent de perturbations produites par quelque action thermique plutôt que par une action lumineuse. Ces conclusions sont confirmées par plusieurs autres expériences de ces savants, et notamment par celles qu'ils ont exécutées avec des cristaux de sulfate de cuivre, substance dont M. Crookes a démontré l'opacité presque complète pour les rayons de faible réfrangibilité ([1]).

Il reste maintenant à résoudre la question suivante : cette action thermique consiste-t-elle en contractions et en dilatations des disques de la masse dues à ce qu'elle absorbe de la chaleur ; est-ce une perturbation due à une pression moléculaire semblable à celle qui produit la rotation du radiomètre, ou est-elle due, enfin, à quelque autre cause ?

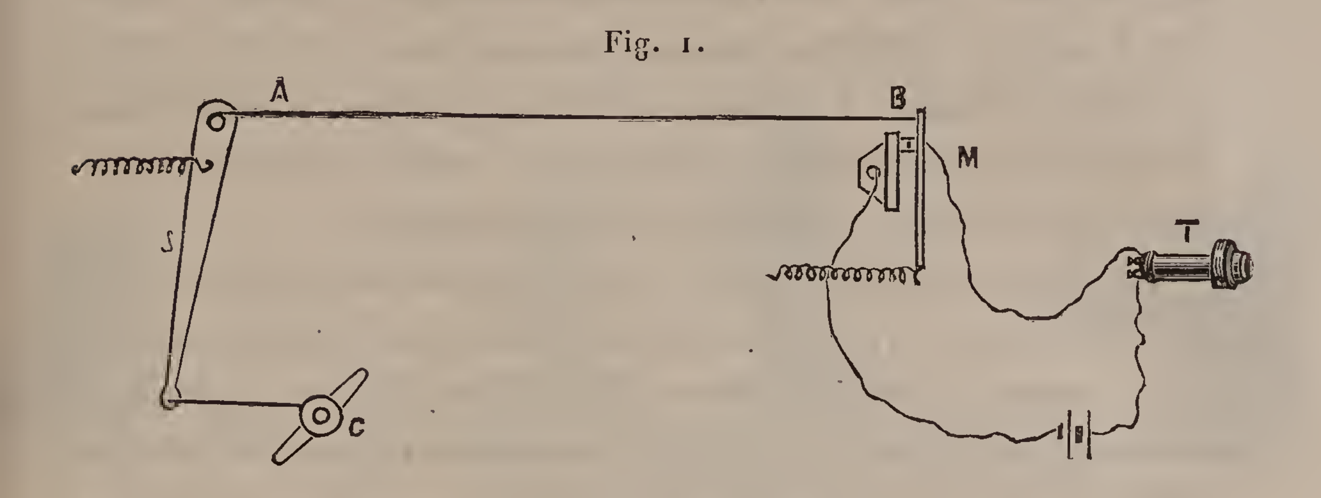
On objecte contre la première hypothèse, lorsqu'on veut l'appliquer à des disques durs, que le *temps* intervient matériellement dans de pareilles actions, et que les diaphragmes échauffés se refroidissent trop lentement pour que des variations de chaleur puissent y produire de pareils effets. Lord Rayleigh ([2]) a mis en doute la validité de cet argument ; il a démontré que, si le pouvoir rayonnant des corps expérimentés était suffisamment élevé, la lenteur de leur refroidissement serait favorable à la production des variations rapides de température. Il devint intéressant d'examiner expérimentalement cette question et l'appareil suivant fut construit à cet effet.

([1]) *Philosophical Transactions,* t. CLXIX, p. 268.

([2]) *Nature,* 20 janvier 1881.

Cet appareil est représenté par la *fig.* 1. Il se compose d'un fil ou d'un ruban AB de la substance à expérimenter, de $0^m,060$ de long, fixé à un contact mobile M et à un levier S, par un fil de soie enroulé autour de son axe; la position du levier S est réglée par la vis C. Toute variation

Fig. 1.



de tension due à la dilatation ou à la contraction du fil AB interromprait le courant électrique qui traverse le téléphone T et, si ces interruptions étaient périodiques, elles produiraient un son dans le téléphone. On fit tomber, sur AB, des rayons de chaleur interrompus par des disques tournants, provenant de sources placées à différentes distances et de diverses natures, depuis la brillante lumière de chaux jusqu'à la chaleur sombre des surfaces métalliques. En ne négligeant aucune précaution et tout en essayant un grand nombre de substances, on ne put pas obtenir plus de six interruptions par seconde, bien que l'appareil fût extrêmement sensible aux plus faibles variations de température.

Les meilleurs résultats furent obtenus avec un ruban d'ébonite de $0^{mm},5$ environ d'épaisseur et de $0^m,060$ de long.

Ces expériences démontrèrent, d'une façon évidente, que les effets sonores des disques durs ne peuvent pas s'expliquer par leurs changements de volume dus au choc des rayons

de chaleur et à leur absorption par la masse du disque [1].

Les vibrations sonores sont-elles dues à une pression moléculaire semblable à celle qui produit la rotation du radiomètre?

Il est parfaitement vrai que l'action radiométrique n'est visible que dans un milieu extrêmement raréfié; mais M. Crookes (*Philosophical transactions*, t. CLXIX, p. 220) a reconnu « l'existence d'une pression moléculaire quand le rayonnement (*radiation*) tombe sur une surface noircie dans l'air à sa densité normale ».

Toutes les fois que de l'énergie rayonnante tombe, dans l'air, sur une surface absorbante, telle que le bois noirci, sa longueur d'onde diminue (*is degraded*) ou s'abaisse, et elle se convertit en chaleur thermométrique. Les molécules d'air qui frappent cette surface chaude en reçoivent de la chaleur et s'en éloignent avec un accroissement de vitesse, et, comme l'action est toujours égale à la réaction, elles exercent, en s'éloignant, une poussée (*kick*) sur la surface. Comme l'autre face du disque ne subit aucune action de ce genre, il s'établit, entre ses deux faces, une différence de pression, qui donne au disque une tendance à s'éloigner de la source d'énergie. L'effet est beaucoup moins sensible dans l'air aux pressions ordinaires que dans l'air très raréfié, parce que, dans le premier cas, la trajectoire moyenne des molécules est très courte, et que les molécules réfléchies aident à repousser celles qui s'approchent de la surface avec une vitesse moindre. On constate néanmoins, dans ce cas, une pression moléculaire, et, si elle est assez grande et assez rapide, elle doit produire des vibrations sonores. Il me paraît probable que l'action du temps ne doit pas se manifester ici d'une façon aussi dominante que dans le cas précédent, car

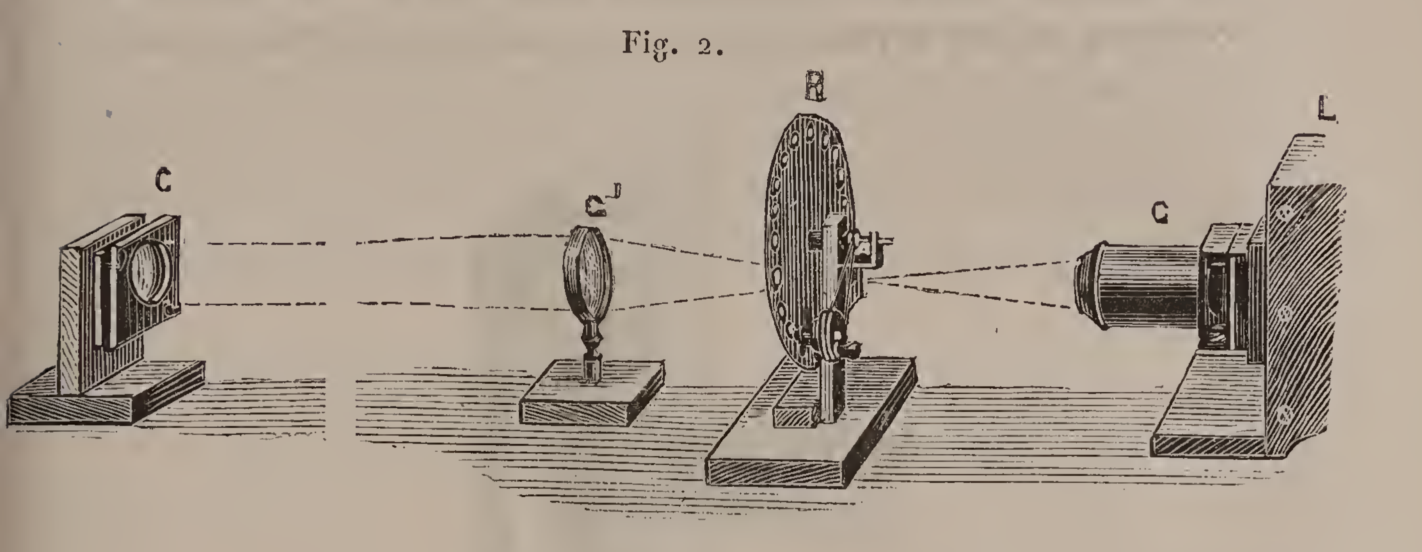
---

[1] Ces résultats ont été confirmés par des expériences subséquentes, et notamment par les expériences 7 et 41.

l'action radiométrique est une pure action de la surface du disque, et n'affecte pas sa masse.

J'espérai donc pouvoir éliminer les actions retardatrices. De plus, si les vibrations sonores sont dues à une action radiométrique on doit observer une différence dans les effets

Fig. 2.



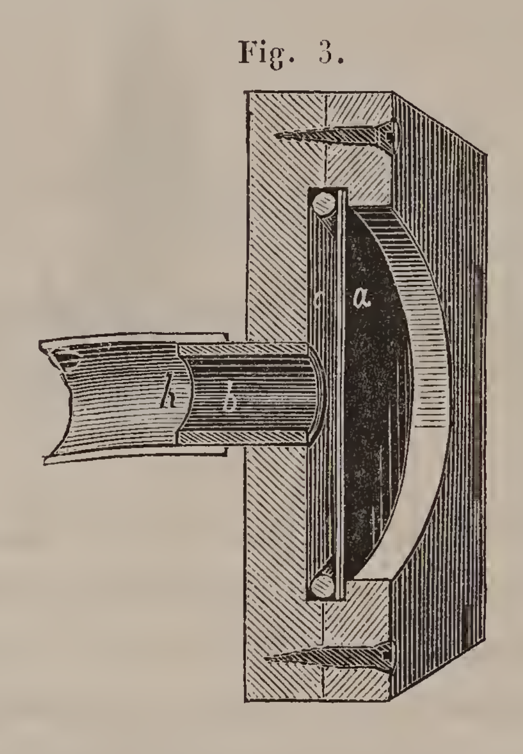
produits, sur le disque, suivant que sa face *exposée* à la source d'énergie est noircie à la lampe ou au noir de camphre, ou polie, ou blanchie.

L'appareil représenté par la *fig.* 2 est, en principe, semblable à celui qui a été décrit par MM. Bell et Tainter. La source de lumière L était une lumière de chaux oxyhydrique (Drummond). Le disque tournant R était en zinc, percé de trous, et pouvait tourner sans bruit à une vitesse permettant d'obtenir 1000 interruptions par seconde. La lentille de verre G concentrait la lumière sur les trous du disque qui passaient à son foyer, la lentille G′ dirigeait la lumière en rayons parallèles sur la caisse en acajou C, qui renfermait le disque expérimenté. La construction de cette caisse est représentée par la *fig.* 3; on la plaçait à 4^{m} de la source L. Le disque *a*, de $0^{m},050$ de diamètre, est calé par des vis de serrage sur un anneau *c*, qui maintient, entre le disque et le fond de la boîte, un espace libre de $0^{m},060$ de diamètre et de $0^{m},03$ à $0^{m},05$ d'épaisseur. L'embouchure en laiton *b* fait communiquer le fond de la boîte avec le tube acoustique *h*

en caoutchouc. On essaya des boîtes de différentes formes et de dimensions diverses, sphériques, coniques, en trompette, etc.; mais les boîtes de la forme représentée par la *fig.* 3 furent celles qui donnèrent les meilleurs résultats.

Expérience n° 2. — Un disque d'ébonite bien noirci d'un côté, exposé aux rayons intermittents, a donné des sons auxquels

Fig. 3.



le professeur Hughes a attribué une intensité de 20 à l'échelle de son sonomètre [1].

Expérience n° 3. — Un disque d'ébonite semblable, également bien blanchi, donne des sons un peu moins intenses : d'intensité 18 environ.

---

[1] Le sonomètre du professeur Hughes (*Proceedings of the royal Society*, t. XXIX, p. 56, est un excellent appareil pour apprécier l'intensité relative des sons bas, car on peut, en faisant glisser la bobine inductrice d'un côté à l'autre de l'échelle, passer du zéro absolu, ou du silence complet à une limite de son d'une grande intensité. L'échelle divise ce parcours en 100 parties égales qui permettent d'évaluer très approximativement la valeur relative des sons que l'on compare. L'oreille doit déterminer le point où s'établit l'égalité entre les intensités de deux sons, celui que l'on étudie et celui que rend le sonomètre; et la valeur du son que l'on étudie est alors donnée par l'échelle en fonction de celui du sonomètre.

Expérience n° 4. — Disque de zinc noirci : intensité 8.

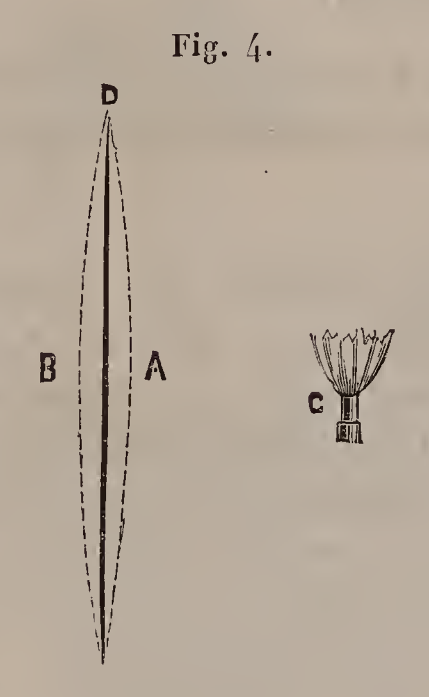
Expérience n° 5. — Disque de zinc semblable au précédent, mais poli : intensité 2 seulement.

Expérience n° 6. — Disque de mica noirci : ne donne presque aucun son.

Expérience n° 7. — Disque de mica bien propre : intensité 5.

Ces effets furent reproduits souvent et en différentes occasions ; mais ils se montrèrent très peu satisfaisants, au point de jeter un doute sur l'exactitude de l'hypothèse d'une action radiométrique. Ils ne se montrèrent pas aussi

Fig. 4.



décisifs que l'aurait fait prévoir la théorie. Les effets produits par un disque de zinc, bien que faibles, furent favorables à l'hypothèse, tandis que ceux des disques de mica la réfutèrent complètement ; les phénomènes observés avec des disques en ébonite furent presque tous d'un caractère neutre.

On est, d'autre part, conduit à penser que, si les vibrations du disque D (*fig.* 4), soumis à la source de lumière C, étaient dues à sa dilatation par une absorption de chaleur, ce disque se bomberait tout d'abord vers A, puisque sa face exposée à la lumière devrait se dilater la première ; si, au

contraire, les vibrations sont dues à une action radiométrique, c'est vers B que le disque, dont la face A est repoussée par cette action, se bomberait en premier lieu.

Expérience n° 8. — On essaya d'élucider ce point au moyen d'un contact électrique extrêmement délicat, placé dans le circuit d'un téléphone, et enregistrant les vibrations du disque de part et d'autre de sa position moyenne, mais les résultats se montrèrent tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre. D'autre part, l'action de l'appareil était paresseuse : on ne put obtenir plus de cinq vibrations distinctes par seconde.

Ces résultats conduisirent à se demander si, dans les expériences de Bell et de Tainter, *les disques vibraient réellement.*

Expérience n° 9. — On fixa, de différentes manières, un microphone très sensible sur la caisse A (*fig.* 3) : bien que les sons émis dans le tube acoustique fussent aussi intenses que dans l'expérience n° 1, on ne put saisir à peine aucun effet sur le microphone. Si le disque avait vibré, il aurait transmis ses vibrations à la caisse, et l'on sait qu'un microphone ne manque jamais de saisir et d'intensifier les moindres perturbations mécaniques.

Il devint ainsi évident que le disque ne joue aucun rôle *prépondérant* dans ce phénomène; mais il parut, comme le suggéra le professeur Hughes, qu'il pouvait être occasionné entièrement par la dilatation et la contraction de l'air renfermé dans la chambre à air C (*fig.* 3).

On construisit une nouvelle série de caisses et de disques de la même dimension que ceux de la première série.

Expérience n° 10. — Avec une caisse nouvelle et propre et un disque d'ébonite, les effets sonores furent faibles : l'intensité des sons ne dépassa pas 15° de l'échelle du sonomètre.

Expérience n° 11. — En plaçant (*fig.* 5*a*) une lentille *d*

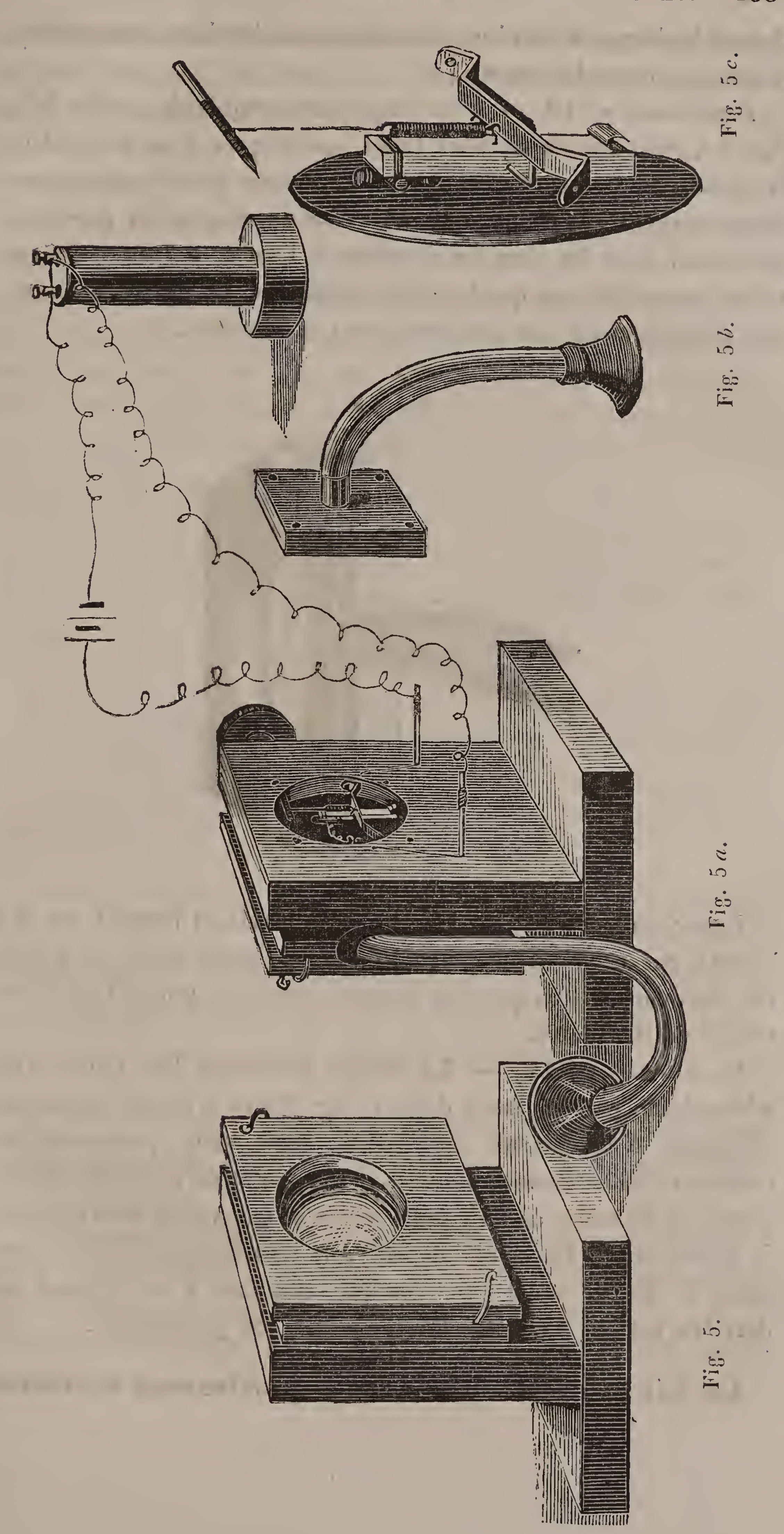
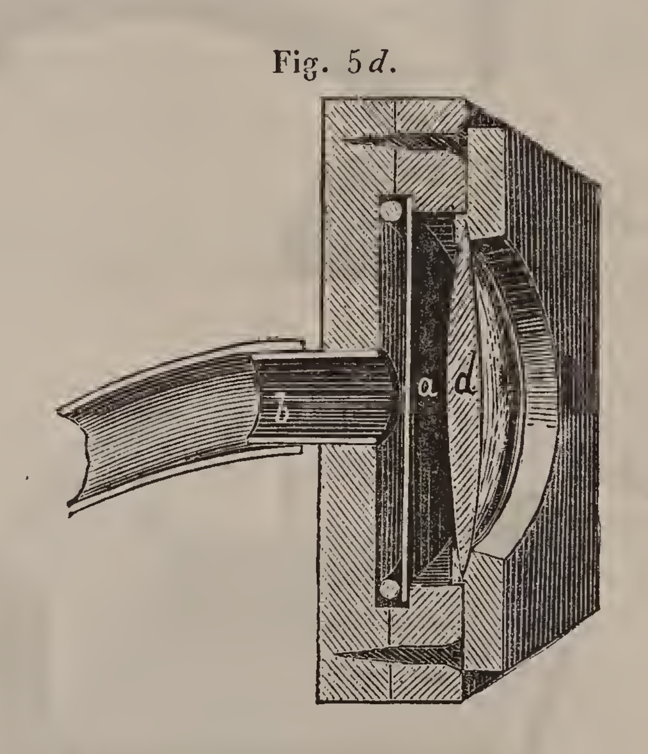


Fig. 5. Fig. 5 *a*. Fig. 5 *b*. Fig. 5 *c*.

devant le disque d'ébonite *a*, le son fut considérablement amplifié; il atteignit immédiatement 40°.

Expérience n° 12. — Avec une caisse semblable à celle de la *fig.* 5*a*, mais munie de deux tubes acoustiques, l'un au fond de la caisse, comme précédemment, et l'autre sur le côté en communication avec la chambre à air en avant du disque, on percevait également bien les sons en écoutant à l'un et à l'autre de ces tubes, ce qui indique que les sons étaient dus, très probablement, aux dilatations de l'air renfermé dans la chambre.

Fig. 5*d*.



Expérience n° 13. — Lorsqu'on ouvrait et fermait un des tuyaux par un bouchon, en écoutant à l'autre tube, la qualité des sons variait plus que leur intensité; mais on pouvait saisir des variations distinctes.

Expérience n° 14. — Le disque d'ébonite fut muni d'un microphone extrêmement délicat (*fig.* 5*a* et 5*b*) qui donna au téléphone d'excellentes indications, mais sans permettre de décider si les vibrations sonores provenaient de celles du disque même ou de celles de l'air dans lequel se trouvait le microphone.

Expérience n° 15. — Si l'on enlève la lentille *d* (*fig.* 5*d*) et si on laisse le disque serré sans aucune chambre à air devant ou derrière lui, *on ne peut obtenir aucun son perceptible.*

Ce fait démontre que les sons proviennent en réalité

des vibrations de l'air emprisonné et *non pas de celles du disque*. On prit, en conséquence, la résolution de se dispenser entièrement du disque.

Expérience n° 16. — Avec la caisse n° 1, semblable à celle de la *fig.* 5*d*, mais après avoir enlevé le disque et laissé la lentille, les effets sonores furent *nuls*.

Expérience n° 17. — Avec une autre caisse n° 2 semblable à celle de la *fig.* 5*d* , également sans disque, et dans des circonstances semblables, les sons atteignirent l'intensité considérable de 60° : c'est, en fait, le meilleur résultat que l'on ait encore obtenu; mais la seule différence entre les deux caisses n° 1 et n° 2 consistait en ce que la caisse n° 2 était seule *noircie à l'intérieur*.

Expérience n° 18. — On reprit la caisse n° 1, qui ne donnait, sans être noircie, aucun son; puis, on la noircit avec du noir de camphre : elle donna alors des sons d'une intensité de 60° comme la caisse n° 2.

Il en résulte évidemment que les effets sonores sont matériellement favorisés par le dépôt d'un enduit très absorbant de la chaleur, comme le noir de camphre, sur les parois de la caisse. Il reste à voir quel est le rôle joué par la lentille dans ce phénomène.

La lentille fut remplacée par une glace de verre mobile *e* (*fig.* 6) de $1^{mm},5$ d'épaisseur; les sons restèrent les mêmes, mais ils s'éteignirent peu à peu lorsqu'on découvrit graduellement le devant de la caisse de façon à laisser à l'air de la place pour se dilater librement.

Expérience n° 20. — La glace *e* fut remplacée par une plaque de cristal de roche de $0^{m},010$ d'épaisseur; les sons conservèrent leur intensité de 60°.

Expérience n° 21. — On remplaça la glace *e* par du papier à notes blanc; les sons devinrent très faibles, mais en restant perceptibles.

Expérience n° 22. — La glace fut remplacée par du carton mince; l'effet produit fut *nul*.

Expérience n° 23. — Tous ces phénomènes se produisirent également bien, que les caisses fussent placées en C, à 4^m de la source de lumière, ou à $0^m,160$ du disque tournant R; mais, dans ce cas, leur intensité était, naturellement, toujours augmentée.

Il est donc absolument évident que les vibrations sonores sont dues aux mouvements de l'air emprisonné et non à ceux du disque; qu'elles sont actuellement améliorées par l'enlèvement du disque; que leur production est matériellement favorisée par le dépôt d'un enduit absorbant sur la surface de la chambre à air; qu'elles dépendent des rayons de chaleur qui traversent cet air et qu'elles cessent quand on interrompt, par un diaphragme athermane, le passage de ces rayons à travers la chambre.

Expérience n° 24. — Le Dr Tyndall ayant démontré, dans le Mémoire précédemment cité, que la vapeur d'eau répond activement à ces actions intermittentes, on exposa aux rayons intermittents une fiole de verre vide et propre, d'une capacité de 280^{cc}; il ne se produisit aucun son.

Expérience n° 25. — On remplit ensuite cette fiole de vapeur d'eau, en la chauffant à une flamme après y avoir mis un peu d'eau; il en résulta des sons très beaux de 25° d'intensité.

Expérience n° 26. — En remplissant la fiole d'une épaisse fumée de camphre, l'intensité des sons fut très augmentée.

Expérience n° 27. — On reprit la caisse (*fig.* 6) et l'on fixa à sa partie antérieure, comme précédemment, une glace de $1^{mm},5$ d'épaisseur.

a. Quand la glace était sèche, l'intensité des sons était de 20°.

b. Avec une glace mouillée sur sa face intérieure, l'intensité était de 25°.

Expérience n° 28. — Avec un autre flacon de verre de 280^{cc}.

a. Avec un flacon propre; intensité 0.

b. Avec un flacon plein de fumée de tabac; intensité 5.

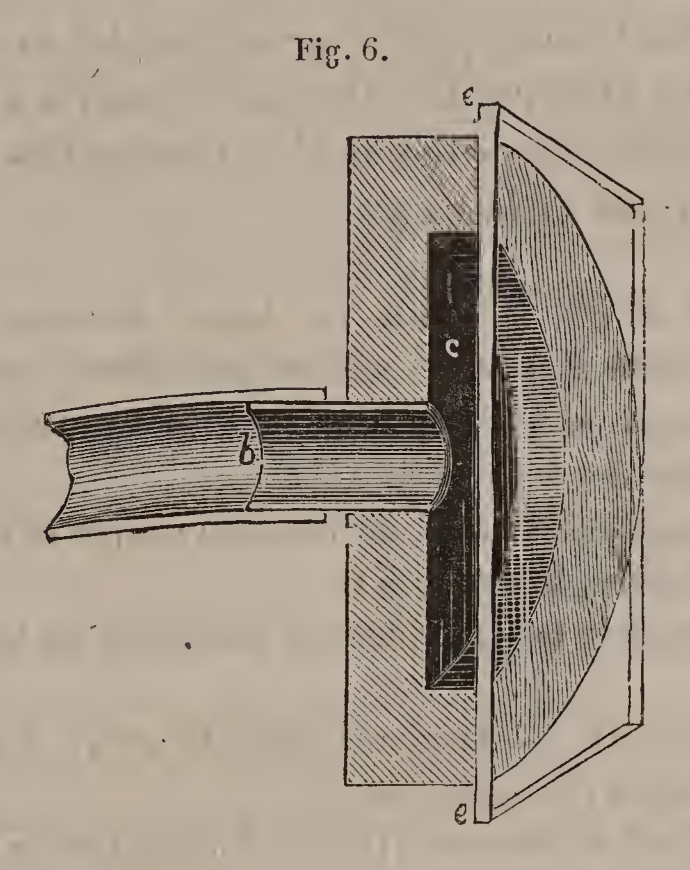
c. Avec un flacon plein d'une épaisse fumée de camphre; intensité 30.

Expérience n° 29. — Un des côtés de la fiole étant noirci à l'extérieur, l'autre côté restant net.

a. En exposant le côté propre à la lumière; beaux sons, intensité 25.

b. En exposant à la lumière le côté noirci; *pas de sons.*

Fig. 6.



Expérience n° 30. — Fiole noircie *à l'intérieur* sur une face seulement.

a. En l'exposant le côté noirci tourné vers la lumière; intensité 25.

b. Détourné de la lumière; intensité 30.

c. Avec une fiole propre; tous les sons disparaissent.

Expérience n° 31. — On place devant la caisse *fig.* 6 une glace mince noircie d'un côté.

a. Avec le côté noirci à l'extérieur; *pas de sons.*

b. Avec le côté noirci à l'intérieur; sons excellents, intensité 30.

c. Avec une glace propre; intensité 50.

Expérience n° 32. — Mêmes expériences que précédemment avec un disque d'ébonite.

a. Avec la surface noircie à l'extérieur; intensité 5.

b. Avec la face noircie à l'intérieur; intensité 3.

Ce dernier résultat étant anormal, on fit plusieurs expériences pour observer l'allure de disques opaques et transparents. En effet, tandis que dans les expériences précédentes, l'effet était le plus grand lorsque la face noircie du disque était tournée vers l'intérieur de la caisse, nous voyons, au contraire, qu'il se produisait ici un effet contraire, c'est-à-dire que les vibrations sonores atteignaient leur plus grande intensité quand la face noircie du disque était à l'extérieur de la caisse.

Expérience n° 33. — Avec un disque d'ébonite de $0^{mm},6$ d'épaisseur, rendu mat (*dull*) sur ses deux faces, en les frottant au papier d'émeri, et fixé dans la caisse n° 2, *fig.* 5 *a*, sans lentille.

a. L'intensité des sons est de 15°.

b. Après avoir noirci une des faces du disque et l'avoir tournée vers la lumière; intensité 30.

c. En tournant la face noircie vers l'intérieur de la caisse; intensité 15.

Expérience n° 34. — Avec une glace de $1^{mm},5$ d'épaisseur.

a. Glace propre; intensité 50.

b. Côté noirci *faiblement* (thinly) tourné vers la source; intensité 20.

c. Glace fortement (thickly) noircie sur une face et faiblement noircie sur l'autre.

1° Face très noircie tournée vers la lumière; intensité 0.

2° Face peu noircie vers la lumière; intensité 20.

Expérience n° 35. — Glace de $0^{m},003$ d'épaisseur noircie sur une face.

a. Face noircie à l'extérieur; intensité 2.

b. Face noircie à l'intérieur; intensité 30.

Expérience n° 36. — Disque brillant de mica, épaisseur $1^{mm},2$.

a. Sons d'intensité 30.

b. Avec une face noircie.

1° A l'intérieur; intensité 30.

2° A l'extérieur; intensité 10.

Expérience n° 37. — Même feuille de cuivre noircie sur les deux faces; sons *nuls*.

Expérience n° 38. — Disque de cuivre de $0^{mm},2$ d'épaisseur noirci sur une face.

a. Face noircie à l'extérieur; intensité 3.

b. Face noircie à l'intérieur; intensité 0.

Expérience n° 39. — Feuille de zinc noircie sur une face.

a. Face noire à l'extérieur; intensité 10.

b. Face noire à l'intérieur; intensité 3.

Expérience n° 40. — Disque de zinc de $0^{mm},7$ d'épaisseur, noirci sur une face :

a. Face noircie à l'extérieur; intensité 10.

2 Face noircie à l'intérieur; intensité 3.

Il résulte, de ces expériences, que les corps transparents se conduisent contrairement aux corps opaques. On peut rendre athermanes et silencieux le verre et le mica en rendant le dépôt de carbone suffisamment épais. Le zinc, le cuivre et l'ébonite peuvent produire des effets sonores par une disposition convenable du dépôt de carbone. Dans ces derniers cas, les sons peuvent être dus, soit à une pression moléculaire, en fait à une action radiométrique bien que très faible; ou à un phénomène de conductibilité (*conduction*) à travers la masse du disque; la chaleur rayonnante, réduite en chaleur thermométrique par le pouvoir absorbant de la couche de carbone à l'*extérieur* du disque, se transmettrait au travers du disque, puis rayonnerait aux gaz absorbants de l'intérieur de la caisse.

Expérience n° 41. — Pour élucider ces questions, on fixa un microphone très sensible sur un disque de zinc de $0^{mm},7$ d'épaisseur, sans aucune chambre à air ni devant ni derrière le disque.

a. Avec un disque noirci; pas de son mesurable perceptible.

b. Avec un disque propre; même résultat.

Expérience n° 42. — On replaça le disque dans la caisse (*fig.* 5 *a*) avec la chambre à air; l'intensité des sons fut de 10° comme avant.

a. Zinc recouvert avec soin de papier blanc, corps très athermane; sons *nuls*.

b. Le papier fut noirci; sons encore *nuls*.

c. Zinc recouvert de mica transparent; sons faibles, non mesurables.

d. Le mica fut noirci; pas de sons perceptibles.

e. Zinc légèrement noirci comme à l'ordinaire; intensité 10.

f. Zinc *fortement* noirci; tous les sons disparaissent.

Expérience n° 43. — Disques d'ébonite de différentes épaisseurs, avec couches plus ou moins épaisses de carbone déposées sur les disques les plus minces. Les sons diminuent, à mesure qu'augmente l'épaisseur du disque et de la couche de carbone, et finissent par disparaître complètement.

Ces expériences démontrent que les vibrations sonores sont bien dues à un phénomène de conduction et que la surface noircie d'un corps opaque, comme le zinc, agit comme si la chaleur était transmise à la surface extérieure du disque.

Expérience n° 44. — On expérimenta des tubes de formes et de dimensions différentes, pour vérifier les observations de MM. Bell et Tainter sur les tubes. On obtient toujours des sons satisfaisants en dirigeant les rayons intermittents à l'intérieur des tubes : les sons furent toujours considérablement intensifiés quand on noircit l'intérieur des tubes et quand on les ferma avec une plaque de verre.

Expérience n° 45. — Les sons variant considérablement en intensité suivant le nombre d'intermittences transmises par seconde, on essaya des glaces en verre blanc et dépoli, et l'on trouva que le maximum d'intensité (60°) se produisait quand la note correspondant aux intermittences était : avec le verre blanc, $d' = 297$ vibrations par seconde; avec le verre dépoli, $b = 247$.

Ces expériences démontrent que l'élément du temps (la rapidité des vibrations sonores) est fonction de la quantité d'énergie rayonnante transmise à travers la glace.

Expérience n° 46. — Essai des deux caisses avec chambres à

air et une glace en verre blanc : la caisse n° 1 donne $b = 247$ vibrations par seconde; la caisse n° 2, $d' = 297$.

Il est donc évident que le temps intervient et que la puissance (*loudness*) de la note émise dépend non seulement de la rapidité avec laquelle l'air renfermé dans la chambre absorbe l'énergie modifiée (*degraded*), mais aussi de la promptitude avec laquelle il cède sa chaleur aux parois de la chambre et par ses issues. Bien que le ton (*pitch*) de la note maxima variât avec la chambre à air et la quantité de chaleur rayonnante transmise, sa qualité ne varia jamais, malgré la grande diversité des substances employées pour les diagrammes.

Expérience n° 47. — Ces effets sonores étant dus aux dilatations de gaz absorbants sous l'influence de la chaleur, et les fils métalliques s'échauffant par le passage des courants électriques, il me sembla que, si l'on faisait passer, dans un fil de platine fin et en spirale P (*fig.* 7), enfermé dans une chambre *abcd* bien noircie à l'intérieur, un courant de pile B rapidement interrompu par une roue W, la chaleur de la spirale rayonnerait dans l'air de la chambre, le dilaterait et engendrerait des sons. En fait, cet appareil produisit des sons excellents : avec 4 éléments au bichromate, on obtient des sons plus intenses que dans aucune des expériences précédentes.

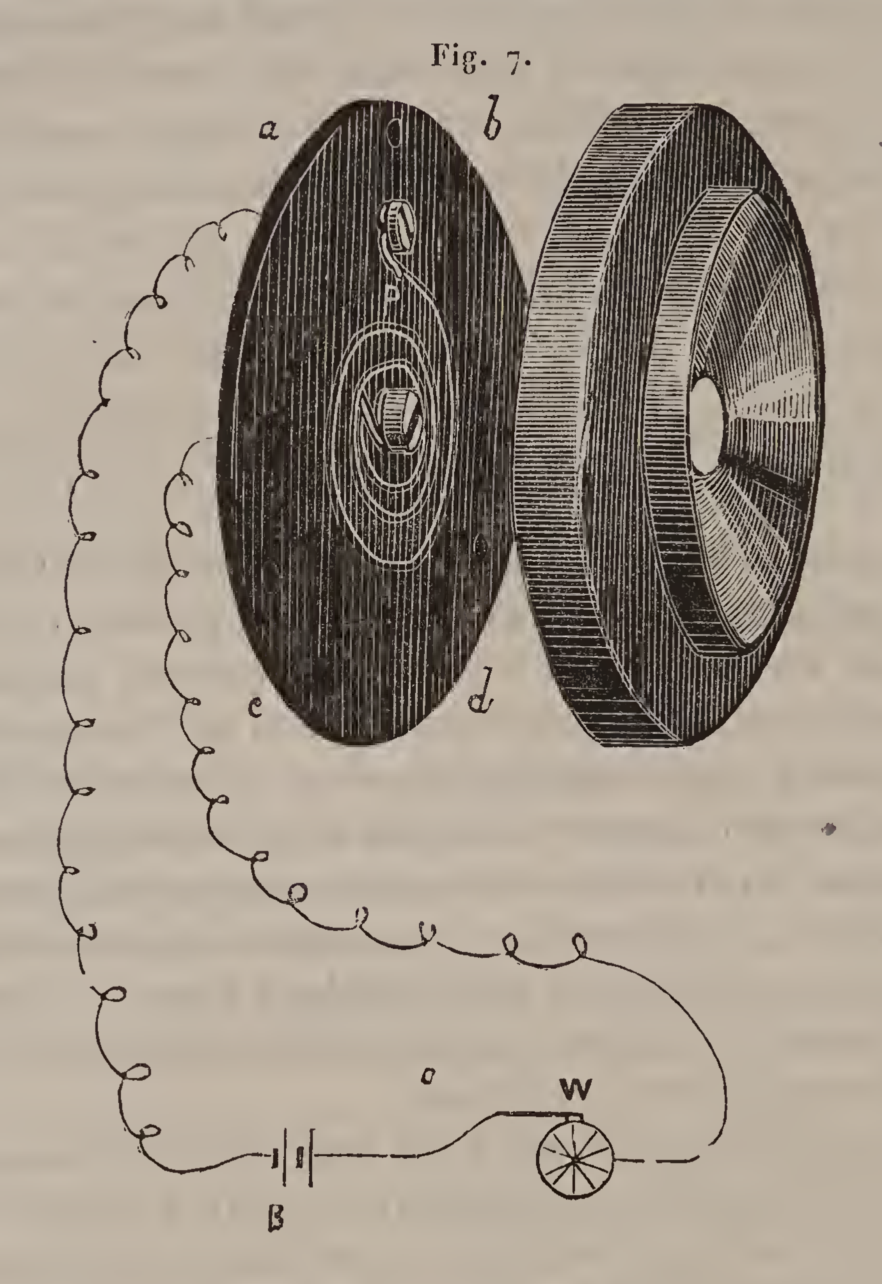
Bien plus, il était évident que, si l'on remplaçait l'interrupteur W par un bon microphone transmetteur, on pourrait entendre dans la chambre *abcd* la parole articulée : on réalisa l'expérience, et le fil de platine devint un excellent microphone récepteur, reproduisant parfaitement la parole.

L'explication de ces phénomènes remarquables est maintenant absolument claire.

Ils sont purement un effet de la chaleur rayonnante, et cet effet est dû essentiellement aux changements de volume des gaz et des vapeurs produits par la dégradation et l'absorption de cette chaleur dans un espace fermé. Dans les expé-

riences de Bell et de Tainter, les disques devaient être diathermanes; plus ils sont diathermanes, plus les sons augmentent, et, si on les enlève, le son augmente encore. MM. Bell et Tainter ont démontré que les sons conservent

Fig. 7.



leur timbre et leur ton, malgré les variations de la substance des disques, et M. Mercadier a découvert qu'un disque fendu ou craqué agit aussi bien que lorsqu'il est intact. Ces faits s'expliquent par la dilatation de l'air renfermé, mais non par l'hypothèse d'une perturbation mécanique quelconque des disques. M. Mercadier a néanmoins démontré que les sons augmentent par l'application du noir de fumée, mais n'appliqua pas le noir de fumée où il le fallait.

Les disques peuvent vibrer et vibrent peut-être dans certains cas, mais cette vibration très faible n'est jamais qu'une action secondaire. Les parois de la chambre à air doivent pouvoir réduire les rayons incidents en chaleur thermométrique, et la communiquer à l'air ou à la vapeur qu'elles renferment; plus leur puissance absorbante est grande, comme dans le cas du noir de fumée, plus les effets sont considérables. La face arrière du disque peut seule agir de cette manière. Des cigares, des copeaux de bois, de la fumée, et, en général, toute substance absorbante placée dans un récipient fermé et transparent peut, en absorbant, puis en rayonnant ensuite la chaleur, émettre des vibrations sonores.

La chaleur se dissipe avec l'énergie des vibrations. Dans tous les cas, le temps intervient, et le maximum de l'effet dépend de la diathermancie de la paroi exposée de la chambre, de ses dimensions, de sa superficie et de la nature des gaz renfermés.

La propriété remarquable que le noir de fumée possède, de réduire l'énergie rayonnante en chaleur thermométrique, est mise en évidence d'une manière frappante par ces expériences; elle ouvre un champ de recherches important à ceux qui s'occupent de la chaleur rayonnante.

Il est nécessaire d'ajouter que, dans l'exécution de ces expériences, j'ai pu mettre à profit la présence et les conseils du professeur Hughes, la grande aptitude mécanique, l'esprit philosophique et l'habileté expérimentale de M. Stroh ; en fait, si je n'avais eu cet inestimable avantage, je n'aurais pas pu accomplir ces recherches.

Note additionnelle du 24 mars 1881.

Le professeur Stokes a suggéré que les vibrations sonores seraient dues, non pas aux dilatations de l'air ou de la vapeur par son absorption de la chaleur thermométrique engendrée sur la surface de noir de fumée, mais au

contact des molécules de l'air avec cette surface. Il est clair que, lorsque le carbone s'est échauffé, les molécules d'air qui le frappent dans leurs mouvements rapides en reçoivent un mouvement de retraite accéléré. Cet accroissement de vitesse entraîne un accroissement de pression qui, à son tour, produit un accroissement de volume, dont l'intermittence engendre les vibrations sonores. Cette explication concorde complètement avec les faits observés, car la différence entre les intensités des sons émis par l'air sec ou chargé de vapeurs absorbantes diminue beaucoup plus qu'on ne pouvait le prévoir lorsqu'on emploie des surfaces au noir de fumée.

L'air sec donne d'excellents résultats avec le noir de fumée, mais reste silencieux sans lui. Puisque l'on obtient, en chargeant l'air d'une épaisse fumée, les mêmes résultats qu'en garnissant la chambre à air de noir de fumée, on est conduit à penser que chaque particule de la fumée devient une surface chaude, dont les molécules d'air, infiniment plus petites, qui viennent la heurter, s'éloignent avec un accroissement de vitesse. D'autre part, si nous concevons les particules de fumée remplacées par les molécules complexes des vapeurs absorbantes, comme l'éther sulfurique, le gaz oléfiant ou l'ammoniaque, et si nous supposons que ces molécules aient des dimensions plus considérables que celles de l'air, nous pourrons ainsi nous expliquer, non seulement le pouvoir absorbant de ces gaz, mais aussi la raison d'être de leur mode d'action dans la conversion de l'énergie rayonnante en vibrations sonores. Il est clair que, si la molécule composée agit comme une particule de fumée, l'énergie rayonnante se dégrade en chaleur thermométrique, parce que le mouvement de l'éther se communique au mouvement de la molécule. Les petites molécules d'air se meuvent sans être affectées par les ondulations de l'éther; mais les molécules composées plus grandes du gaz saisissent, absorbent les ondes de

l'éther, et en prennent la forme de mouvement qui se manifeste par la chaleur thermométrique. Donc, plus les molécules seront grandes et nombreuses, plus l'absorption de la chaleur et les vibrations sonores seront considérables, car plus aussi seront fréquents, dans un même temps, les chocs des molécules de l'air contre des surfaces chaudes.

La justesse de cette hypothèse est démontrée par ce fait que l'absorption de l'énergie radiante rend visibles, en même temps qu'elle les échauffe, les particules du nitrite d'amyle dissocié et d'autres vapeurs, fait qui prouve que ces molécules peuvent acquérir des dimensions comparables à celles des particules de la fumée [1].

LE BOLOMÈTRE;

PAR LE PROFESSEUR S. P. LANGLEY.

—

Mémoire lu devant la Société Météorologique américaine, décembre 1880.

—

Traduction par CHARLES BAYE.

M. le président Barnard m'a fait l'honneur de me demander pour la Société météorologique la description d'un nouvel instrument destiné à mesurer l'énergie radiante, et que j'ai appelé *bolomètre* (βογή, μέτρον).

Cet instrument a été établi en grande partie aux frais de l'Académie américaine, agissant en qualité d'administrateur du legs du comte Rumford; il a été décrit avec plus

(1) Consulter, comme compléments du Mémoire de M. Preece, les Mémoires de M. A.-G. Bell, *Upon the production of sound by radiant energy* (lu devant la *National Academy of Arts and Sciences,* le 21 avril 1881, et reproduit *in extenso* par l'*Engineering,* numéros des 13, 20 et 27 mai), et de M. Preece, *On Radiophony,* lu devant la *Society of telegraph engineers,* et publié par l'*Engineering* du 8 juillet 1881.

de détails dans un Mémoire présenté à ladite Académie, le 8 décembre 1880, et on pourra le consulter dans ses procès-verbaux imprimés.

Le thermomètre, cela est bien connu, est, depuis près d'un demi-siècle, remplacé, pour la mesure des quantités très petites de chaleur évanescente, par la thermopile de Nobili, qui, dans les mains de Melloni, a porté si loin notre connaissance de l'énergie radiante. Pendant ce laps de près de cinquante années, aucun changement ou perfectionnement sérieux n'a été apporté dans la thermopile. Nous avons de meilleurs galvanomètres, mais nous nous en servons pour obtenir des indications analogues à celles de cet instrument employé depuis deux générations. Pendant ce temps, on a agité des questions nombreuses et très importantes que la science n'a pas pu résoudre. Dans cette question de l'énergie radiante, l'expérience n'a pas marché de pair avec les opinions qui semblaient justes au point de vue théorique, mais qui jusqu'à présent étaient restées non vérifiées et non vérifiables par le recours final aux faits.

Parmi les plus importantes de ces questions, aucune n'est aussi importante que celle de la distribution de l'énergie dans le spectre solaire, aucune n'implique autant de conséquences. La résoudre, ce serait faire connaître la distribution de l'énergie totale en vertu de laquelle existe et agit toute la nature animée, y compris nous-mêmes. Le seul moyen, digne de confiance, que nous ayons de connaître les lois de cette distribution, consiste dans la mesure directe que l'on fait de cette énergie dans le spectre, où elle se manifeste sous forme de chaleur; quand cette énergie se traduit pour nous par de la lumière ou de l'action chimique, nous ne pouvons l'exprimer en unités de force avec la même précision.

Toutefois, même dans le spectre du prisme, la chaleur est tellement faible qu'elle est presque impossible à me-

surer, et, dans le spectre pur ou de *diffraction*, on n'a pas encore pu y parvenir. Dans le spectre du prisme, les mesures sont sujettes à de graves erreurs ; celles prises dans le spectre de diffraction seraient précieuses comme en étant comparativement exemptes, mais on a trouvé qu'elles ne sont pas à notre portée.

Après un long apprentissage, je me suis familiarisé avec les nombreuses précautions nécessaires pour appliquer la thermo-pile à la mesure des radiations les plus faibles, et j'ai fait de nombreux essais pour mesurer la chaleur dans le spectre de diffraction avec les appareils les plus sensibles qu'on puisse se procurer ; j'ai appliqué à ce travail l'expérience que j'ai acquise pendant plusieurs années consacrées à ce genre de recherches. Cependant je ne me flatterai pas d'avoir réussi là où d'autres ont échoué. Il est vrai que j'ai obtenu des manifestations de chaleur en différentes parties du spectre de diffraction et que cette chaleur était mesurable jusqu'à un certain point, mais je ne pourrais pas dire que je l'aie *mesurée*, dans la véritable acception du terme, et je me suis convaincu qu'une mesure exacte est impossible, à moins que l'on n'emploie des appareils d'une plus grande délicatesse et d'une plus grande exactitude.

C'est ce qui m'a amené à consacrer presque une année à la construction d'un instrument pouvant permettre de *mesurer* les quantités les plus petites de l'énergie radiante (peut-être pourrais-je dire aussi de *chaleur* radiante). J'insiste sur le mot *mesurer*, parce que j'ai essayé de construire un appareil de mesure plutôt qu'un thermoscope, ou indicateur de chaleur, et parce que je crois que j'aurais pu, avec dix fois moins de travail, construire un instrument beaucoup plus sensible, si j'avais perdu de vue le besoin de stricte proportionnalité entre l'effet et la cause. Pour rendre ma pensée plus claire, supposons que nous appliquions le doigt sur une clef électrique qui puisse allumer

un grain de poudre ou provoquer l'explosion d'une mine. Dans ce cas, il n'y a pas proportionnalité entre la cause immédiate et l'effet final ; les instruments thermoscopiques qui sont rejetés ici n'accusent pas davantage cette proportionnalité. Cet exemple montre d'une façon grossière, mais assez exacte, la nature des services qu'on est en droit d'attendre de ce genre d'instruments.

Je trouverais plus d'analogie dans la pression exercée par le doigt contre la résistance d'une soupape à ressort, dans une machine à vapeur, parce que, ici, à chaque degré de pression exercée sur la soupape, on met en liberté une puissance énorme, et que, l'action produite par le doigt fût-elle multipliée même un million de fois, la proportion entre la cause et l'effet n'en resterait pas moins constante. Je me suis servi d'une méthode qui a été employée par Siemens et peut-être par d'autres aussi pour des recherches différentes, mais je ne crois pas qu'elle ait été auparavant appliquée au cas en question.

Si l'on chauffe un fil transportant un courant électrique, il donne passage à une quantité moindre d'électricité qu'auparavant. Si deux fils métalliques transportant des courants égaux se rencontrent dans un galvanomètre convenablement construit, l'aiguille, sollicitée dans des directions opposées par des forces égales, reste immobile. Si l'on vient alors à chauffer l'un des fils, le courant qu'il transporte est diminué, tandis que le courant de l'autre fil continue à s'écouler comme auparavant. L'aiguille est alors déviée par une force égale à la différence des deux courants, et proportionnelle en même temps à la puissance de la pile, ainsi qu'à la radiation (si faible qu'elle soit) qui a chauffé le fil, et qui a été ainsi employée à modifier une force énormément supérieure à la sienne. La force de la radiation peut donc être considérée comme ayant été, en quelque sorte, augmentée en proportion. L'analogie avec le doigt et le registre de vapeur se présente

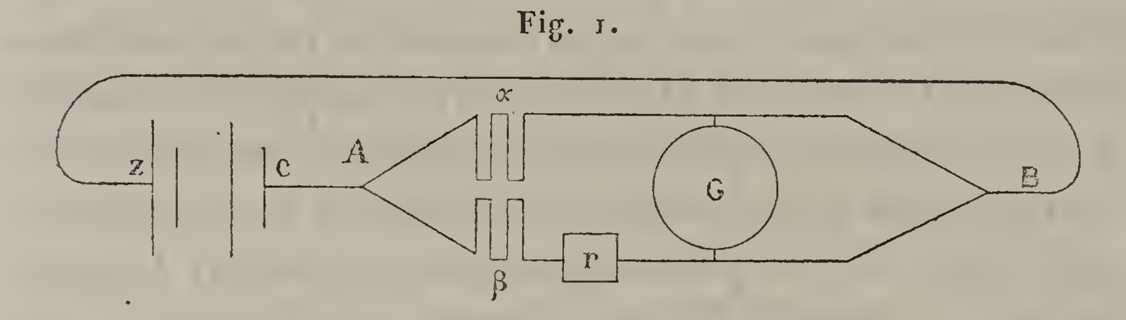
d'elle-même, et le principe ainsi établi n'est pas difficile à saisir, mais son application à un instrument de travail concret présente des difficultés. Je suis encore loin d'avoir résolu toutes les difficultés, mais j'ai amené l'appareil à un point tel qu'il peut être considéré comme un mesureur réel de la chaleur radiante, plus délicat, et, ce me semble aussi, plus exact que la thermo-pile; je puis le garantir en le décrivant même dans sa période actuelle d'élaboration. Je ferai tout d'abord remarquer que, le principe de l'opération étant un changement dans la résistance, nous pourrions avoir une grande portion de la résistance du circuit dans la petite partie sur laquelle tombe le rayon excitateur et que, pour rendre le fil conducteur — capable de recevoir et d'abandonner rapidement sa chaleur, on pourrait le laminer dans cette portion, de manière qu'il présentât une surface très augmentée tout en conservant la même section transversale. Je ferai observer également que nous ne pouvons employer un pouvoir de pile illimité; ce qui s'y oppose, c'est l'échauffement indu, celui de la portion du circuit exposée à la radiation et produit par le courant électrique lui-même, effet qu'il faut toujours avoir présent à l'esprit. Nous pouvons, par exemple, choisir si nous voulons entre ces deux alternatives : ou bien cette portion du courant possède une résistance de a ohms, et transporte un courant de b webers, ou elle possède une résistance de an ohms et transporte un courant de $\frac{b}{n}$ weber. Si n représente un nombre élevé, la seconde construction sera généralement beaucoup plus efficace, mais aussi beaucoup plus difficile. Nous pouvons partager la portion laminée en dix (ou vingt) bandes parallèles contiguës, de manière à obtenir dix ou vingt fois la résistance pour la même surface. Quoique cette dernière manière de procéder présente de plus grandes difficultés d'exécution, c'est celle que l'on a adoptée pour les instruments actuellement en usage. La

disposition théorique est représentée dans la figure ci-dessous.

Le courant venant de la pile se divise en deux parties au point A; une branche contenant un certain nombre de bandes parallèles (α), l'autre un nombre égal (β) (dans la pratique, α et β sont toujours très rapprochées); toutes deux forment évidemment deux des branches d'un pont de Wheatstone.

G, à une distance quelconque de α et de β, est un galvanomètre très sensible. r est une boîte de résistance in-

Fig. 1.



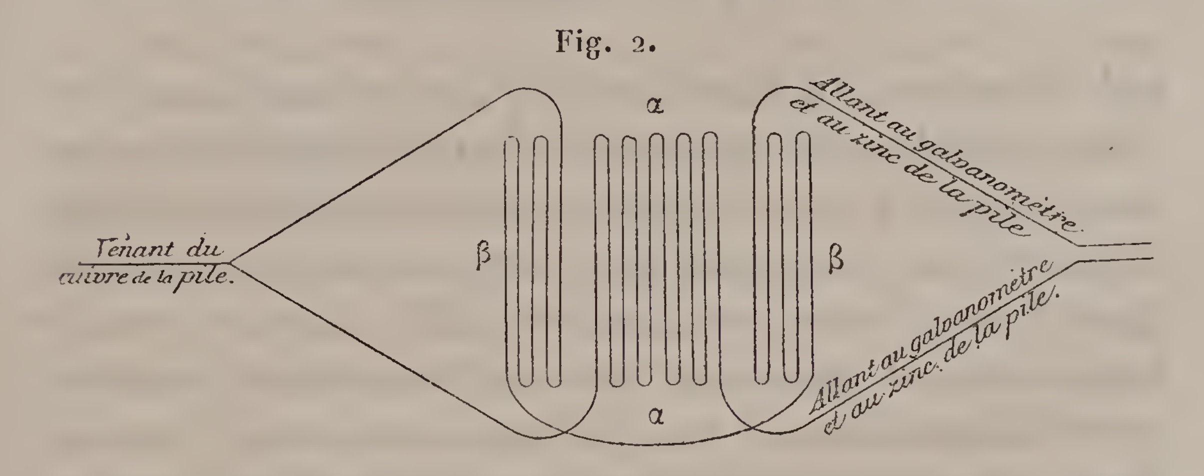
troduite dans le circuit pour nous permettre de compenser les courants dans le galvanomètre, malgré les petites inégalités qui pourraient se produire dans les courants α et β. Les courants se réunissent au point β et retournent à la pile.

Dans la disposition présente (formée par une grande résistance et un petit courant), les portions de circuit α et β sont composées de bandes métalliques réduites à une extrême ténuité, soit par le laminage, soit par une action chimique et électrique. Les métaux que j'ai principalement employés sont l'or, le cuivre, l'étain, le fer, l'acier, le platine et le palladium; les trois derniers sont ceux qui ont donné les meilleurs résultats. La principale difficulté était de les amincir assez par le laminage, car le procédé des batteurs d'or n'était pas applicable. Avec l'aide de M. Miller, Barr et Parkin, de Pittsburg, qui m'ont fourni de l'acier de leurs laminoirs en feuilles de $0^{mm},05$ d'épaisseur, et d'un ouvrier bijoutier de Pittsburg, qui

les a laminées de nouveau au moyen d'un procédé spécial, j'ai pu finalement obtenir une feuille d'acier de $0^{mm},002$ d'épaisseur, de telle sorte que 12 000 feuilles posées les unes sur les autres ne feraient pas une épaisseur d'un pouce anglais. J'ai aussi un spécimen de platine encore plus mince, que je dois à l'obligeance des employés de la Monnaie de Philadelphie; M. Outerbridge, de cette administration, et M. le professeur A.-W. Wright, de New-Haven, me rendent des services constants.

L'acier, le platine ou le palladium est coupé en bandes de $0^{mm},5$ de large, de $5^{mm},5$ de long et de $0^{mm},2$ à $0^{mm},4$ d'épaisseur; vingt de ces bandes sont placées côte à côte, de manière à occuper ensemble une surface égale à $0^{cq},25$ et à former un bras de la balance électrique. L'autre bras se compose d'un même nombre de bandes semblables disposées en deux systèmes, un de chaque côté du premier bras, comme l'indique la figure ci-dessous. Les figures

Fig. 2.



sont construites simplement pour accompagner l'explication, mais ne donnent pas la forme exacte de l'appareil fonctionnant.

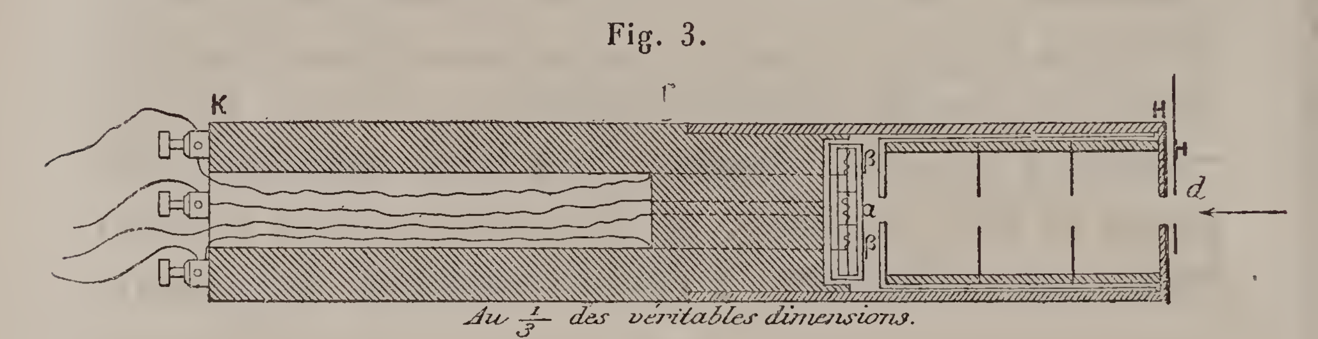
La disposition réelle est ici très sommairement indiquée, mais on verra que, bien qu'il n'y ait en réalité que deux bras de balancier ou de pont, α et β, comme dans la première figure, un de ces bras β est lui-même composé de deux parties situées des deux côtés de l'autre bras.

---

(1) Un petit échantillon de cet acier est joint au présent Mémoire.

Maintenant supposons que le système que nous venons de décrire soit renfermé dans un cylindre creux, HK, à parois non conductrices, et protégé par un couvercle à diaphragme (que l'on peut ouvrir à volonté) contre la chaleur radiante; celle-ci ne peut, en tout cas, atteindre que le bras α, en longeant l'axe du cylindre, dans toute sa longueur. Le double bras $\beta\beta$ n'est pas disposé dans l'axe du cylindre, et il est toujours protégé contre la radiation extérieure. Il en résulte que tout changement de température, aux abords des bras de balance α, β, les impressionne tous les deux de la même manière; que l'appa-

Fig. 3.



Au $\frac{1}{3}$ des véritables dimensions.

reil lui-même soit chaud ou froid, tenu dans la main ou entouré de glace, le changement de résistance est le même dans les deux bras, et l'aiguille du galvanomètre, sollicitée dans des directions opposées par des courants qui sont restés égaux l'un à l'autre, reste au zéro. Mais si, en ouvrant le diaphragme *d*, on laisse entrer de la chaleur radiante, cette chaleur échauffe un des bras α *seulement* (l'autre β étant couvert) et l'aiguille change de position, non pas comme dans la thermopile, par la faible énergie qui réside dans le rayon, mais par l'énergie de la pile que gouverne ce faible rayon.

L'action de l'instrument est très prompte, les bandes minces s'emparant de la chaleur et la répartissant en moins d'une seconde, tandis qu'il faudrait de cinq à dix minutes pour obtenir le même résultat avec la pile. La quantité d'énergie que l'on peut mesurer par cette méthode est d'une petitesse surprenante. Je crois qu'un changement de tem-

pérature de $\frac{1}{1000000}$ de degré C. dans les bandes peut être indiqué par le galvanomètre, et j'estime, tout en étant loin de prétendre à une évaluation rigoureuse, que tel rayon de chaleur, venant du soleil ou de toute autre origine et capable de produire un changement notable dans le galvanomètre *en une seconde,* serait cependant assez faible pour mettre mille années à fondre 1^{kg} de glace.

Il faut rappeler que, quand on opère sur des quantités d'énergie un tant soit peu moins faibles, notre instrument donne, non seulement de simples indications, mais des mesures exactes.

Grâce à lui, on s'occupe enfin de déterminer la distribution de l'énergie dans le spectre de diffraction; voilà, peut-être, la meilleure preuve de l'utilité d'une méthode capable de mesurer de minimes quantités d'énergie. Les résultats détaillés doivent être cherchés ailleurs ; ils permettent de modifier considérablement nos opinions actuelles sur quelques points importants, non pas simplement sous le rapport de la théorie pure, mais aussi au point de vue des explications pratiques. Au nombre des résultats théoriques, je signalerai seulement qu'il est prouvé expérimentalement que les courbes de la chaleur, de la lumière et de l'actinisme, données dans les manuels, sont complètement fautives. Nous ne constatons point qu'une énergie solaire *quelconque,* reçue à la surface de la Terre, augmente pour diminuer ensuite, dans la partie supérieure du spectre, comme on le figure ordinairement dans ce que l'on appelle les courbes *actiniques ;* et les courbes de *chaleur* et de *lumière* approchent l'une de l'autre. Nous contribuons ainsi à la démonstration expérimentale d'une grande généralisation de la Physique moderne, à savoir que la *chaleur,* la *lumière,* l'*actinisme* ne sont non pas des entités, mais des noms donnés à différents effets d'une seule et même énergie solaire. Nous faisons beaucoup plus encore, car nous indiquons la distribution réelle de cette

énergie et nous sommes conduits à une connaissance nouvelle, importante en ce qu'elle est la base de la Météorologie et d'autres matières d'un intérêt pratique immédiat. Ici, néanmoins, je ne donne pas ces résultats (sur lesquels je ne veux pas m'étendre davantage), mais un instrument pour les obtenir; celui-ci, j'en ai la confiance, pourra bientôt être livré à tous ceux qui voudront essayer de s'en servir, et prouvera qu'il est ce que j'ai voulu le faire quand je l'ai construit : un instrument de travail, utile au physicien, en ce qu'il *mesure* réellement l'énergie radiante.

SUR LA FIXATION DE L'AZOTE ATMOSPHÉRIQUE PAR LA TERRE VÉGÉTALE;

PAR M. TH. SCHLOESING.

Dans une précédente Communication [1], j'ai résumé les idées qui m'ont encouragé à entreprendre des recherches sur l'ammoniaque atmosphérique; je rappelais que, pendant leur circulation entre les trois règnes, les composés de l'azote éprouvent des pertes qui exigent une réparation; que le seul mode de réparation réellement constaté est la combinaison directe de l'azote avec l'oxygène, au sein de l'atmosphère, sous des influences électriques; qu'ainsi l'électricité a une part, avec la chaleur et la lumière, dans l'entretien de la vie. J'observais ensuite que, les continents étant essentiellement nitrificateurs, l'azote combiné y est transformé en nitre et charrié à la mer, où il est changé en ammoniaque. Il a pris alors l'état le plus

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 18 janvier 1875.

favorable à la dissémination : passant de la mer dans l'air, il est porté dans toutes les parties du globe par les courants atmosphériques. Les plantes, la terre végétale le puisent dans ces courants, et ainsi s'explique, en ce qui concerne l'azote, l'entretien de la végétation naturelle et le bénéfice de composés azotés constaté dans la culture, quand la fumure n'est pas surabondante.

Travaillant dans cet ordre d'idées, j'étais évidemment appelé à discuter une théorie très différente, professée par M. Dehérain, d'après laquelle la terre végétale, dans ses rapports avec l'air, les eaux, les plantes, les engrais, perd plus d'azote combiné qu'elle n'en reçoit, et comble son déficit par la fixation directe de l'azote gazeux sur sa matière organique. La vraie démonstration de cette théorie serait de constater un bénéfice d'azote acquis par une terre, dans une atmosphère exempte de composé nitreux et d'ammoniaque. Cette preuve n'a pas été faite : bien au contraire, M. Boussingault a montré que la terre végétale, conservée dix ans dans une atmosphère oxygénée, n'acquiert pas d'azote combiné; elle n'en a pas acquis davantage quand je l'ai abandonnée dans l'azote pur. Au lieu de constater directement, dans la terre même, le fait qu'il voulait établir, M. Dehérain a institué de nombreuses expériences pour prouver que l'azote gazeux peut être fixé à l'état de combinaison par diverses matières organiques. Voulant me faire une conviction, j'ai dû reproduire la plupart de ces expériences, mais en évitant, autant qu'il m'a été possible, les causes d'erreur qu'on peut leur reprocher.

Expériences dans les tubes scellés. — Un tube étranglé à sa partie supérieure reçoit successivement des dissolutions bouillies de soude et de glucose; l'étranglement est ensuite étiré en pointe fine. Le tube, toujours ouvert, est plongé dans un bain d'eau, dont on prend la température; on l'y ferme d'un trait de chalumeau; après un chauffage

prolongé, on en extrait le gaz avec la pompe à mercure; le tube, vide de gaz, détaché de la pompe, est ouvert sous le mercure; le mercure introduit mesure le volume occupé au début par l'air; le gaz extrait est mesuré, puis analysé avec l'eudiomètre de M. Regnault.

	I.	II.	III.	IV.	V.
	gr	gr	gr	gr	gr
Glucose	4,3	4,3	4,3	5	5
Soude	4,3	4,3	4,3	15	15
Eau	14	14	14	20	20

(Chauffage à 100°, pendant quatre-vingt-dix-huit heures pour I, II, III, pendant cent quatre-vingt-douze heures pour IV et V.)

	I.		II.		III.		IV.		V.	
Gaz extraits (à 0° et 760mm)	cc 31,43		cc 34,56		cc 28,59		cc 39,5		cc 41,55	
contenant C^2H^4?	0,25 pour 100		0,45 pour 100		0,52 pour 100		0,15 pour 100		0,19 pour	
contenant H							25,22 »		24,80 »	
contenant Az	99,75 »		99,55 »		99,48 »		74,63 »		75,01 »	
Azote retrouvé	31,36	+0,27	34,40	+0,21	28,44	+0,07	29,48	+0,08	31,09	−
Azote employé	31,09		34,19		28,37		29,40		31,20	

Il n'y a pas eu d'azote fixé; cependant, dans les tubes IV et V, il s'est produit de l'hydrogène qui a dû passer par l'*état naissant*.

Des expériences analogues, faites dans des ballons à long col, où l'on mettait jusqu'à 20gr de glucose avec de l'ammoniaque ou de la soude, n'ont pas donné de meilleurs résultats.

Barbotage de l'azote dans des dissolutions de glucose et d'alcali. — M. Dehérain a fait passer de l'azote dans une dissolution de soude et de glucose. Le mélange, analysé ensuite par la chaux sodée, a donné de l'ammoniaque; le glucose seul et la soude seule n'en fournissaient pas : d'où la conclusion que l'ammoniaque obtenue représente de l'azote fixé par le glucose. Mais M. Dehérain n'a pas cherché dans sa soude les nitrates, qui s'y trouvent

presque toujours. Or on sait que la soude nitrée seule ne donne pas trace d'ammoniaque avec la chaux sodée; mais, si elle est mêlée d'avance avec du glucose, son acide nitrique est presque totalement converti en ammoniaque. Il est donc permis de supposer que l'azote *fixé* est simplement celui des nitrates, et cette hypothèse explique l'utilité de l'énorme excès de soude employé par M. Dehérain, l'azote trouvé par l'analyse étant évidemment proportionnel au poids de cette soude.

En reproduisant ces expériences, je me suis attaché à la seule détermination de l'azote gazeux avant et après le barbotage. Pour mieux constater une variation de volume, je devais employer peu d'azote, et cependant il fallait produire un barbotage prolongé. En conséquence, après avoir fait le vide dans un ballon contenant la soude et le glucose et après avoir remplacé l'air par un volume mesuré d'azote pur, je me servais de la pompe comme propulseur du gaz et faisais circuler indéfiniment à travers le liquide le même azote, à l'aide de dispositions que chacun peut concevoir sans description Dans trois expériences, où le poids du glucose a varié entre 10^{gr} et 15^{gr}, et celui de la soude entre 25^{gr} et 55^{gr}, où la durée du chauffage a été de six, douze, trente-deux heures, les résultats ont été négatifs comme les précédents :

	I.		II.		III.	
	cc		cc		cc	
Azote introduit.	146,19	−0,55	137,53	−0,30	171,74	+0,90
Azote extrait...	145,64		137,23		172,64	

Matières organiques, dans l'azote, à la température. — J'ai opéré sur du terreau neuf, seul ou mélangé à divers alcalis. La matière étant placée dans un ballon, je façonnais le col en forme de tube à dégagement; je faisais le vide et j'introduisais un volume connu d'azote : le ballon était ensuite abandonné, le col plongé dans le mercure, sous une éprouvette à recueillir les gaz. Finalement, les

gaz non dégagés dans l'éprouvette étaient extraits par la pompe.

Les expériences ont duré dix mois, de juin 1873 à mai 1874.

	I.		II.		III.		IV.		V.	
Terreau séché à l'air	160gr		150gr		150gr		150gr		150gr	
Eau	50		40		40		40		40	
			Craie 50		Chaux 50		Carb. soude 44		Potasse 30	
Gaz recueillis: Combustibles	6,5 cc		2,2 cc		0 cc		3,5 cc		1,2 cc	
Gaz recueillis: CO^2	481,1		413,9		0		0,40		0	
Gaz recueillis: Azote	239,1	+18,7	267,7	+11,5	165,4	+1,1	203,9	+3,3	228,6	+
Azote introduit	220,4		256,2		164,3		200,3		227,6	

Ainsi, dans ces expériences, il y a bien eu des variations entre les volumes d'azote introduit et recueilli; mais elles attestent toutes un dégagement et non une absorption.

En résumé, ni les tubes scellés, ni le barbotage de l'azote, ni les variations de proportion entre les matières réagissantes, ni l'exposition du terreau dans une atmosphère privée d'oxygène ne m'ont présenté le fait annoncé de la fixation de l'azote.

OPTIQUE PHYSIOLOGIQUE.

RECHERCHES SUR LA COMPARAISON PHOTOMÉTRIQUE DES DIVERSES PARTIES D'UN MÊME SPECTRE;

Par MM. J. MACÉ DE LÉPINAY et W. NICATI.

Le but général des recherches que nous avons entreprises depuis plus de deux ans déjà et dont nous publions ici la première partie est le suivant : comparer avec les résultats de l'expérience les conséquences que l'on peut tirer des théories de la vision des couleurs qui ont cours aujourd'hui, celle de Young et celle de Hering [1].

[1] Herschel, le premier, a remarqué (*voir* Helmholtz, p. 388 et suiv.) que les aveugles pour les couleurs ne perçoivent, dans toute l'étendue du spectre, que deux couleurs, qu'ils désignent le plus souvent sous les noms de jaune et de bleu, séparées par une bande qui leur paraît grise.

Pour expliquer cette particularité importante, car elle suffit pour expliquer toutes les confusions de couleurs effectuées par un daltonien, Young proposa la théorie la plus simple que l'on pût imaginer (*Lectures on natural Philosophy*, 1807). Tandis qu'au point de vue physique, il existe une infinité de couleurs simples, au point de vue physiologique il n'existerait que trois sensations fondamentales, celles du rouge, du vert et du bleu ou du violet (Maxwell). Ces trois sensations fondamentales correspondraient soit à trois systèmes de terminaisons nerveuses, soit, d'après Weinhold (*Wied. Annalen*, t. II, et *Journal de Physique*, t. VII), à trois substances photochimiques différentes décomposables par la lumière. Chacune de ces sensations serait fortement excitée par les radiations de même nom (rouge pour le rouge, etc.), plus faiblement par toutes les autres radiations, et d'autant plus faiblement que l'on considère une radiation plus éloignée de celle qui produit l'impression la plus forte. Le spectre bicolore des daltoniens s'explique très simplement dans cette théorie, par l'absence, chez ces individus, de l'une quelconque des trois sensations fondamentales.

La théorie de Hering est plus compliquée. D'après son auteur (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Vienne*, t. LXVI, LXVIII et LXIX), il existerait six sensations élémentaires, divisées en trois groupes : les sensations du rouge et du vert, du jaune et du bleu, du blanc et du noir,

Parmi toutes les conséquences de ces deux théories, dont l'expérience peut aborder l'étude, celles qui nous ont semblé présenter un intérêt particulier, parce qu'elles peuvent être soumises à des mesures numériques relativement assez exactes, sont les suivantes :

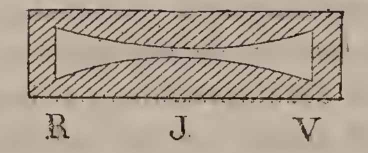
Imaginons que, par un procédé quelconque, l'on puisse arriver à produire un spectre tel qu'il paraisse, pour un observateur doué d'une vue normale au point de vue des couleurs (c'est-à-dire ne présentant aucune trace de daltonisme), uniformément éclairé dans toutes ses parties [1].

---

chacune d'elles étant répartie sur toute la longueur du spectre, comme dans la théorie de Young. Ces trois groupes de sensations correspondraient à trois substances photochimiques, analogues au pourpre rétinien de Kühne, mais avec cette particularité, que des deux sensations du même groupe, l'une correspondrait à la décomposition, l'autre à la recomposition de la substance photochimique correspondante. De la sorte, sans insister davantage sur le détail de cette théorie, les deux sensations d'un même groupe sont intimement liées l'une à l'autre, et par suite, si l'une d'elles, celle du rouge, par exemple, vient à manquer chez un daltonien, la sensation complémentaire doit manquer nécessairement en même temps.

[1] On peut arriver à obtenir un pareil spectre en employant, par exemple, la méthode suivante, modification de celle décrite par M. Pellat (*Journal de Physique*, t. VIII). On produit un spectre que l'on fait tomber sur un écran découpé, à peu près comme l'indique la figure. La lumière

Fig. 1.



qui a traversé l'écran est recomposée par l'action d'une lentille convergente, puis redécomposée par un second appareil spectral. Dans le nouveau spectre ainsi obtenu, l'intensité est augmentée dans le rouge et le violet, diminuée dans le jaune, et, si la forme de l'écran est convenablement choisie, on conçoit que le nouveau spectre puisse paraître uniformément lumineux dans toutes ses parties. Si l'on veut faire varier l'intensité de ce spectre sans altérer les proportions relatives des diverses radiations qui le composent, il nous suffira de faire varier la quantité de lumière blanche productrice du premier spectre.

Qu'arrivera-t-il si nous le présentons à un daltonien qui ne voit pas le rouge ?

D'après Young, puisque la sensation du rouge est seule absente, le spectre paraîtra fortement assombri à l'extrême rouge, moins dans l'orangé, moins encore dans le jaune et le vert, et ne le sera plus sensiblement dans le bleu et le violet.

D'après Hering, cet aveugle pour le rouge, ne possédant pas la substance photochimique qui préside tout à la fois à la perception du rouge et du vert, sera en même temps aveugle pour le vert, mais percevra bien par contre le jaune et le violet. Dès lors le spectre en question lui paraîtra tout à la fois fortement assombri dans le rouge et dans le vert, mais conservera son éclat dans le jaune et dans le bleu.

Nous n'insisterons pas sur ce fait que, d'après Young, il doit exister des daltoniens pour le vert seulement, et non pour le rouge, tandis que, d'après Hering, il serait impossible de rencontrer des sujets chez lesquels ces deux genres de cécité n'existeraient pas simultanément.

CHAPITRE I.

DE LA NÉCESSITÉ D'INTRODUIRE LA NOTION DES COEFFICIENTS D'ÉGALE INTENSITÉ.

Il semble que la marche d'une pareille étude soit tout indiquée. Il faudrait reprendre, en modifiant au besoin leurs méthodes, les expériences antérieures de Fraunhofer [1], Vierordt [2] et John Draper [3], sur la distribution de la lumière dans le spectre; mais, au lieu de nous borner,

---

(1) *Denkschriften der Bayrischen Akademie*, 1815.

(2) *Anwendung des Spectralapparates zur Messung und Vergleichung der Stärke des farbigen Lichtes*. Tübingen, 1871.

(3) *Philosophical Magazine*, 5e série, t. VIII, et *Journal de Physique*, t. IX.

comme l'ont fait ces auteurs, à la seule étude de cette distribution dans le cas d'un œil normal au point de vue de la vision des couleurs, nous reprendrions ces mêmes mesures avec divers observateurs atteints de daltonisme et nous comparerions les résultats obtenus dans ces différents cas avec ceux obtenus dans le cas d'un œil normal.

Mais, d'après Helmholtz ([1]), tout essai de comparaison photométrique des intensités de deux sources de couleurs différentes, telles par exemple que celles de deux parties d'un même spectre solaire, est impossible. Cela tient à une propriété singulière de l'œil, découverte par Purkinje ([2]), étudiée depuis par Dove et Helmholtz ([3]), et dont les auteurs cités plus haut n'ont pas tenu compte. Helmholtz l'énonce ainsi : « L'intensité de la sensation est une fonction de l'intensité lumineuse qui diffère suivant l'espèce de lumière. » L'intensité de la sensation croît plus lentement et décroît plus lentement pour le bleu que pour le rouge, pour une même variation de l'intensité lumineuse objective.

Imaginons, en d'autres termes, deux sources de lumière colorées, l'une jaune, l'autre bleue (ce seront par exemple deux régions d'un même spectre); nous pourrons les disposer devant un écran blanc, de telle sorte que les deux ombres, produites par elles, d'une tige opaque placée devant l'écran paraissent également éclairées. Si nous venons alors à doubler simultanément la quantité de lumière envoyée sur l'écran par l'une et l'autre source, nous constaterons que l'ombre jaune paraîtra plus éclairée que l'ombre bleue. Si nous venons par contre à réduire à la moitié de leur valeur primitive les quantités de lumière envoyées par l'une et l'autre source, l'ombre bleue paraîtra plus éclairée que l'ombre jaune.

([1]) *Optique physiologique*, p. 317 (p. 420 de la traduction.)
([2]) *Zur Physiologie der Sinne*, t. II, p. 109.
([3]) *Optique physiologique*, p. 318 (p. 421 de la traduction).

Il résulte évidemment de là que si l'on cherche à exprimer l'intensité de la source bleue en fonction de celle de la source jaune prise pour unité, on trouvera un nombre variable avec les conditions dans lesquelles on se sera placé pour effectuer cette comparaison. Le nombre qui devrait représenter l'intensité de la source bleue sera trouvé d'autant plus faible que l'on aura employé pour effectuer la mesure une quantité de lumière jaune plus considérable, et sera par contre d'autant plus fort que cette quantité de lumière jaune aura été choisie plus faible.

En présence de ces difficultés et de l'impossibilité de comparer, au point de vue de leurs *intensités*, deux régions différentes du même spectre, il était indispensable, pour aborder le problème que nous nous étions proposé de résoudre, de choisir un point de départ complètement différent de celui dont nous venons de démontrer l'inexactitude.

Nous nous sommes donc proposé, étant donné un spectre, de déterminer par l'expérience dans quelles proportions nous devrons faire varier les quantités de lumière objective qui tombent en chacune des régions du spectre pour que, pour l'observateur considéré, l'intensité lumineuse devienne la même dans toutes les parties de ce spectre.

Le nombre qui représente le coefficient par lequel il faut multiplier l'intensité objective de la lumière en une région donnée du spectre, pour l'amener à avoir une intensité égale à celle de la région la plus intense du spectre, sera désigné dans le cours de ce travail sous le nom de *coefficient d'égale intensité*.

D'après la définition même que nous venons de donner, le coefficient d'égale intensité pour la région la plus intense du spectre sera égal à 1 [1].

---

[1] Dans les diverses communications que nous avons faites à l'Académie

Le plan général des recherches que nous avons entreprises ressort immédiatement de ce que nous venons d'exposer : Déterminer comment varient, pour un observateur donné, placé dans des conditions bien déterminées, les coefficients d'égale intensité avec la région du spectre, et répéter ces mêmes déterminations, d'abord pour un ou plusieurs autres observateurs également doués d'une vue normale au point de vue des couleurs, puis pour divers daltoniens, toujours placés dans les mêmes conditions que le premier observateur, et comparer entre eux les résultats numériques obtenus.

Mais, avant tout, il faut remarquer que, d'après l'exposé même que nous avons fait du phénomène de Purkinje et de ses conséquences, la valeur du coefficient d'égale intensité relatif à l'une quelconque des régions du bleu et du violet (le coefficient relatif au maximum étant toujours pris pour unité) doit diminuer au fur et à mesure que l'intensité commune à laquelle on ramène toutes les régions du spectre est choisie de plus en plus faible, et doit augmenter par contre de plus en plus à mesure que l'intensité commune choisie devient de plus en plus grande.

L'étude complète de ces variations, ou, ce qui revient au même, l'étude complète du phénomène de Purkinje, devait

---

des Sciences (31 mai, 11 octobre, 27 décembre 1880), ne pouvant songer, faute d'espace, à entrer dans le détail de nos idées, nous avons cru devoir conserver l'expression de *distribution de la lumière dans le spectre*. C'est que, par analogie avec la marche des expériences ordinaires de photométrie, nous considérions, comme mesurant le *rapport des intensités lumineuses, les inverses des coefficients d'égale intensité*. Cette définition, quoique arbitraire, était au fond rationnelle, et les nombres obtenus avaient une signification très nette, indépendante du phénomène de Purkinje, qu'ils nous ont permis d'étudier en détail. Toutefois, dans notre travail définitif, nous avons cru devoir renoncer à employer l'expression de *distribution de la lumière dans le spectre*, dans la crainte qu'elle ne présentât quelque ambiguïté, et dans la crainte, par suite, de rendre moins clairs l'exposé de nos méthodes et les résultats vrais de nos recherches.

nécessairement précéder l'étude comparative de divers observateurs. Tel est, en effet, le but que nous nous sommes proposé d'atteindre dans les recherches qui font l'objet de ce premier Mémoire.

CHAPITRE II.

DISCUSSION DES MÉTHODES ANTÉRIEURES.

Avant d'entreprendre une pareille étude, il est nécessaire d'examiner par quelle méthode nous pourrons reconnaître que deux surfaces éclairées par des sources de lumière de couleurs différentes produisent sur l'œil d'un observateur deux sensations lumineuses égales entre elles.

Une pareille comparaison photométrique de deux surfaces différemment colorées semble tout d'abord impossible. Elle a été tentée cependant par plusieurs physiciens, dont le premier fut Fraunhofer.

Fraunhofer fut conduit à entreprendre ses recherches par ses études sur l'achromatisme des lentilles. La méthode employée par lui ne pouvait sans doute que lui fournir des renseignements assez incertains, mais suffisants pour le but qu'il se proposait d'atteindre. Il admet en effet que si l'on présente à l'œil d'un observateur deux surfaces voisines éclairées, l'une par une source de lumière colorée, l'autre par une source de lumière blanche, l'une des deux sources étant disposée de telle sorte que l'on puisse faire varier à volonté la quantité de lumière envoyée par elle sur la surface correspondante, l'œil peut apprécier assez bien le moment où ces deux surfaces sont également éclairées.

Nous croyons, avec Vierordt, qu'une pareille méthode a pour principal inconvénient de reposer sur une appréciation, sur un jugement toujours difficile, et dont rien ne permet de garantir l'exactitude. « Pour des tons de couleurs approchées, dit Vierordt, par exemple le jaune et le vert, cette

tâche peut réussir jusqu'à un certain point; mais elle devient impossible pour des couleurs très différentes, telles que le bleu et le jaune. »

Ces critiques sont sans doute exagérées. Des recherches importantes de O. Rood ([1]) et quelques expériences préliminaires faites par nous-mêmes, par la méthode de Fraunhofer convenablement modifiée, nous ont convaincus qu'elle pourrait conduire à des résultats numériques d'une exactitude bien supérieure à celle à laquelle on est tenté de s'attendre tout d'abord. Toutefois, le seul fait que ces mesures reposent sur un jugement délicat, que *divers observateurs peuvent porter d'une manière différente*, alors même qu'ils percevraient les mêmes surfaces de la même manière, c'est-à-dire avec le même ton coloré et avec la même intensité, nous a conduits à renoncer à cette méthode, du moins dans une première série de recherches, quitte à la reprendre plus tard, comme méthode de contrôle. Si nous l'avions adoptée seule, les conclusions auxquelles nous sommes déjà parvenus au sujet des théories de la vision des couleurs auraient toujours été discutables ([2]).

Nous sommes conduits par ce qui précède à chercher une autre méthode de mesure. Examinons donc si celle qui a été adoptée par Vierordt dans ses recherches, et dont celle de Draper n'est qu'une modification, ne pourrait pas conduire à des résultats plus exacts.

Bouguer, puis Masson, ont démontré par l'expérience que la sensibilité de l'œil pour les différences d'intensité est constante pour un même observateur ($\frac{1}{64}$ pour Bouguer; $\frac{1}{120}$ pour Masson). Si nous imaginons, en d'autres termes, deux surfaces voisines telles que l'une reçoive une quantité de

([1]) *American Journal of Sciences*, 1878; *Journal de Physique*, t. VIII.

([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, décembre 1880.

lumière 1, l'autre $1 + \frac{1}{64}$, l'œil ne percevra entre les deux surfaces aucune différence d'intensité. Vierordt admet la généralité de cette loi, que les auteurs précités n'avaient démontrée en réalité que pour des lumières de *même coloration*.

Imaginons dès lors que sur une certaine région d'un spectre on projette l'image d'une petite surface rectangulaire éclairée par de la lumière blanche d'intensité variable à volonté. La région voisine sera éclairée uniquement par la lumière du spectre; la petite surface rectangulaire le sera en même temps par la lumière spectrale et la lumière blanche. Si nous diminuons progressivement l'intensité de cette dernière, il arrivera un instant où la petite surface éclairée simultanément par les deux sources ne se distinguera plus de la région voisine, éclairée uniquement par la lumière spectrale. Si nous admettons la loi de Bouguer-Masson, à ce moment, *l'intensité de la lumière blanche sera une fraction constante de l'intensité lumineuse en la région étudiée du spectre*.

L'application de cette méthode à la détermination des coefficients d'égale intensité ne présenterait évidemment aucune difficulté, mais de nombreuses objections peuvent être faites à cette méthode, dont la principale est qu'elle repose sur la généralisation d'une loi qui n'a point été établie par l'expérience dans le cas où Vierordt l'a appliquée. Il y a même lieu de douter de son exactitude dans ces conditions, car, en superposant de la lumière blanche à de la lumière colorée, on n'altère pas seulement l'intensité de l'éclairage, mais aussi la saturation de la couleur. Or, comme le dit Vierordt lui-même, « l'œil présente, comme on sait, une grande facilité à percevoir les différences de saturation des couleurs, qui dépasse la faculté de percevoir les différences d'intensité de lumières semblables. » Or, imaginons que par un procédé quelconque on ait amené la région jaune et bleue du spectre à avoir même inten-

sité, comme la source de comparaison de Vierordt est une flamme de pétrole, dont la flamme est *jaune*, n'est-il pas très probable que la surface rectangulaire éclairée par elle disparaîtra plus vite dans le jaune que dans le bleu, parce qu'elle produira une altération moindre dans le jaune que dans le bleu du ton coloré de la région du spectre sur laquelle on la projette.

Pour achever de démontrer combien on doit se défier du principe de ces expériences, il nous suffira d'exposer comment il a été appliqué par John Draper et à quelles conclusions singulières ce dernier a été amené.

Vierordt avait déjà dit : « Les plus faibles intensités pourraient être accessibles, si l'on renverse le rapport qui sert de base à notre procédé, entre la lumière normale (blanche) et la lumière colorée, c'est-à-dire si l'on renforce la première et qu'on affaiblit la seconde. Il faudrait alors mesurer l'intensité minimum de la lumière colorée qui, mélangée au blanc ramené à une intensité déterminée, communique à celui-ci un ton coloré sur les limites de l'appréciable. »

Tel est précisément le principe de la méthode de Draper. Sans entrer dans le détail des critiques que l'on peut adresser à cette méthode, critiques identiques à celles que nous avons exposées plus haut, il nous suffira, pour en démontrer l'inexactitude, de dire que, tandis que Vierordt arrive à des résultats numériques qui, convenablement interprétés, ne diffèrent pas outre mesure de ceux de Fraunhofer et des nôtres (du moins entre le rouge et le vert), Draper croit démontrer que la région la plus intense du spectre prismatique est dans le rouge (on peut même ajouter que le vert serait, d'après lui, plus intense que le jaune, puisqu'il disparaît plus tard), et que dans le spectre normal l'intensité lumineuse serait *uniforme*. Une pareille conclusion est absolument contraire à la réalité, mais trouve son explication dans la loi suivante, énoncée

par M. Charpentier [1] : *L'addition de lumière blanche à une lumière colorée ne trouble pas sensiblement la sensibilité de l'œil pour cette dernière.*

On voit, en résumé, que ni la méthode de Vierordt, ni *a fortiori* celle de Draper ne pouvaient être appliquées par nous, même comme méthodes de contrôle.

Parmi les autres méthodes photométriques qui n'ont pas été appliquées, il est vrai, à l'étude du spectre, mais pourraient être utilisées à cet effet, il en est une imaginée par Lampadius [2], et qui a conduit Charpentier à de nombreux et intéressants résultats [3]. On pourrait éclairer successivement par les diverses radiations du spectre une même petite surface blanche placée sur fond noir, et chercher dans quelles proportions il faudrait les affaiblir pour que la petite surface éclairée par elles cessât d'être perceptible. Une pareille méthode est ingénieuse et féconde, sans doute, mais il nous a paru peu rationnel, pour comparer entre eux divers observateurs, daltoniens ou non, de nous placer dans des circonstances aussi éloignées des conditions ordinaires de la vision.

CHAPITRE III.

DES COEFFICIENTS D'ÉGALE ACUITÉ VISUELLE.

Dans l'impossibilité où l'on se trouve, d'après la discussion qui précède, d'avoir *a priori* une confiance absolue dans les nombres que l'on obtiendrait par la seule méthode directe de mesure (celle de Fraunhofer) et la nécessité de renoncer aux méthodes indirectes que nous venons de décrire (celles de Vierordt et de Charpentier), nous avons pensé que nous devions, dans une première série,

---

(1) *Archives d'Ophtalmologie*, t. Ier, 1880.

(2) *Gehler's Wörterbuch*, 2 Aufl., t. VII, p. 482.

(3) *Traité d'Ophtalmologie* de de Wecker et Landolt, p. 531.

du moins, de recherches, nous adresser à une méthode indirecte également, mais qui a l'avantage de se prêter assez bien à des mesures exactes, et qui n'est sujette à aucune des objections que nous avons énoncées.

La définition la plus générale que l'on puisse donner de deux quantités de lumière égales, de même couleur ou de couleurs différentes, est la suivante :

Deux quantités de lumière sont égales entre elles lorsque, reçues par l'œil du même observateur, elles produisent sur lui le même effet.

Il reste à savoir quel effet produit par la lumière nous devrons considérer. *Cette action,* produite par la lumière, ne peut être choisie arbitrairement : *elle doit être indépendante du ton coloré de la lumière, et doit en outre dépendre essentiellement de son intensité.*

Ces deux conditions nous ont paru être satisfaites de la manière la plus complète par le phénomène suivant :

Si nous faisons tomber sur une page imprimée de la lumière de couleur quelconque et d'intensité de plus en plus faible, on éprouve pour la lire une difficulté croissante, et l'observateur, pour distinguer les caractères, doit se rapprocher de plus en plus de l'objet. C'est ce qu'on exprime en disant que *l'acuité visuelle diminue avec l'intensité de l'éclairage* [1]. C'est bien là un fait intimement lié à l'intensité de l'éclairage, c'est-à-dire plus exactement à l'intensité de lumière perçue par l'œil, et de plus complè-

---

[1] L'acuité visuelle est mesurée par l'inverse de l'angle sous lequel on doit voir un objet déterminé (d'ordinaire des caractères d'imprimerie), pour en reconnaître la forme. On estime habituellement sa valeur en présentant à l'observateur un tableau placé à 5^m de distance, sur lequel sont dessinés des caractères d'imprimerie de diverses grandeurs, et en déterminant quels sont les plus petits d'entre eux qui sont encore distingués dans ces conditions. On peut encore, évidemment, n'employer qu'une seule grandeur de lettres, et chercher à quelle distance l'observateur doit se rapprocher pour les distinguer. On a soin, dans ces expériences, de corriger par des verres convenables tous les défauts de réfraction de l'œil.

tement *indépendant de la nature de l'impression colorée produite sur l'œil par la lumière éclairante.*

Dans cette première partie de nos recherches, *nous considérerons donc deux quantités de lumière comme égales entre elles lorsque, éclairant un même objet incolore* (c'est-à-dire noir sur fond blanc), *placé toujours à la même distance de l'observateur, elles lui en font percevoir les détails avec la même netteté,* ou, en d'autres termes, *lorsqu'elles ramènent l'acuité visuelle à la même valeur.*

Nous tenons à bien faire remarquer dès à présent que nous ne prétendons nullement trouver pour les coefficients d'égale intensité des nombres indépendants de l'*effet* produit par la lumière que l'on adopte pour effectuer la mesure. Il était, *a priori,* possible, au contraire, que par la méthode des acuités visuelles égales on obtînt des nombres différents de ceux que l'on aurait trouvés par la méthode de Fraunhofer modifiée, et cela par suite du non-achromatisme de l'œil [1]. Aussi, dans ce

---

[1] C'est, en effet, ce que semblent vérifier les expériences suivantes, faites avec des lumières complexes, il est vrai, obtenues en faisant passer la lumière blanche de lampes modérateurs à travers des verres colorés, rouge, jaune (ce dernier rendu plus monochromatique par la superposition de verres jaune et vert), vert et bleu. On disposait d'abord les deux lampes munies de verres colorés différents, à des distances telles, que l'acuité visuelle fût égale. Laissant ensuite fixe la lampe qui émettait la lumière la *plus réfrangible* des deux, on déplaçait la source de lumière la *moins réfrangible,* jusqu'à ce qu'elles donnassent d'une tige opaque deux ombres également éclairées. Si nous désignons par C.I et C.A les coefficients d'égale intensité et d'égale acuité pour la lumière la moins réfrangible, rapportés à la lumière la plus réfrangible prise pour terme de comparaison, on trouve :

	$\frac{\text{C.I}}{\text{C.A}}$.
Pour le rouge et le jaune	1,14
Pour le rouge et le vert	1,21
Pour le rouge et le bleu	1,67
Pour le jaune et le vert	1,17
Pour le vert et le bleu	1,12

Le coefficient d'égale intensité, en prenant pour unité celui de la lumière

qui suit, pour ne rien préjuger au sujet de la signification des nombres obtenus, nous réserverons le nom de *coefficients d'égale intensité* pour désigner les nombres que nous obtiendrons par la méthode de Fraunhofer modifiée, et nous désignerons dans la suite ceux que nous avons obtenus dans les recherches dont nous allons parler sous un nom spécial : ce seront les *coefficients d'égale acuité.*

Les coefficients d'égale acuité seront donc les facteurs par lesquels il faudrait multiplier la quantité de lumière objective qui tombe en chacune des régions du spectre, pour que, pour l'observateur considéré, l'acuité visuelle devînt la même dans toutes les parties de ce spectre.

CHAPITRE IV.

DESCRIPTION DES APPAREILS.

La disposition expérimentale adoptée pour effectuer nos mesures repose sur la remarque capitale que la quantité de lumière objective qui tombe en une région donnée du spectre est directement proportionnelle à la quantité de lumière blanche qui traverse la fente productrice du spectre. Pour décrire l'appareil adopté, nous aurons à parler successivement :

1° De l'appareil producteur du spectre ;

2° De l'appareil destiné à faire varier, dans une pro-

---

la plus réfrangible, est donc plus grand que le coefficient d'égale acuité. Réciproquement, si l'on avait pris comme unités les valeurs de ces coefficients relatifs à la lumière la moins réfrangible, on aurait trouvé que le coefficient d'égale intensité est constamment plus petit que le coefficient d'égale acuité.

Un fait important ressort de ces mesures, c'est que la valeur du rapport $\frac{C.I}{C.A}$ varie régulièrement à mesure que l'on compare une même source, rouge par exemple, à des sources de lumière de réfrangibilité croissante, ce qui semble prouver, comme nous l'avons dit, que ces différences entre les deux coefficients proviennent uniquement de l'inégale réfrangibilité de l'œil pour ces lumières de couleurs différentes.

portion quelconque, mais connue, la quantité de lumière qui traverse la fente ;

3° De la méthode expérimentale adoptée pour mesurer chaque fois l'acuité visuelle et pour vérifier à quel moment elle reprend la valeur constante adoptée dans chaque série d'observations.

I. *Appareil spectral.* — Il se compose essentiellement d'un porte-lumière à miroir de verre étamé, fente, lentille et système de prismes. Ces trois derniers organes étaient constitués simplement par un spectroscope à deux prismes. La lunette est enlevée, le collimateur seul laissé en place. La fente de ce dernier est déplacée de telle sorte qu'il se produise un spectre très net, avec toutes les raies principales, à environ 2^{m} de l'appareil. Le spectre ainsi obtenu présentait une longueur de $0^{m},33$ entre les raies C et G, et se projetait sur une bande de velours noir qui l'éteignait aussi complètement que possible.

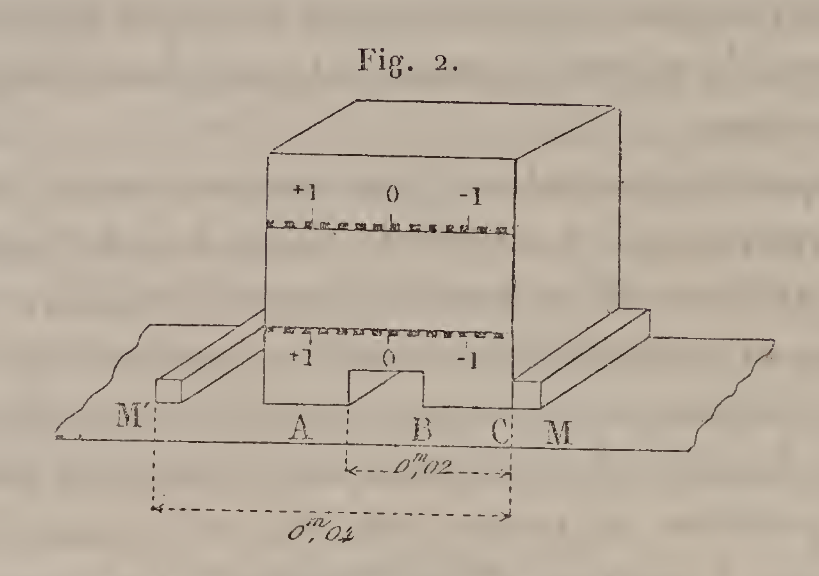
Il était nécessaire de pouvoir vérifier chaque fois que le spectre obtenu avait toujours la même forme et la même étendue. On y parvenait grâce à la disposition suivante :

Immédiatement en avant de la bande de velours noir sur laquelle s'éteignait le spectre était disposée une planchette horizontale de $0^{m},50$ environ de longueur, soigneusement noircie. Cette planchette était partagée en une série de compartiments par une série de petites réglettes de bois, M, M', de $0^{m},003$ de côté et de hauteur sur $0^{m},03$ de longueur. Les bords gauches de deux de ces réglettes consécutives sont distants exactement de $0^{m},04$ (*fig.* 2).

Immédiatement contre le bord gauche de chacune de ces réglettes pouvait être appuyé. comme l'indique la figure, le bord d'un bloc cubique de bois de $0^{m},03$ de côté, noirci sur les faces latérales. Ce bloc portait à la partie inférieure une entaille AB telle que la distance AC fût exactement de $0^{m},02$. De cette manière, en disposant le bloc cubique comme l'indique la figure, on pouvait l'introduire en une série de régions du spectre distantes l'une de

l'autre de $0^m,04$. D'autre part, on pouvait transporter le bloc cubique à cheval sur l'une quelconque des réglettes, de telle sorte que le bord A de l'entaille appuyât contre

Fig. 2.



elle, ce qui permettait en réalité de le transporter en une série de régions du spectre distantes l'une de l'autre de $0^m,02$ seulement.

La face antérieure de ce bloc de bois était recouverte d'une feuille de papier blanc, munie de deux divisions en millimètres, telles que l'indique la figure. En l'introduisant en l'une quelconque des positions qu'il pouvait occuper dans le spectre, on pouvait voir les raies se peindre sur cette surface blanche, et voir avec quelles divisions de la double graduation elles coïncidaient.

Pour le premier des spectres utilisés dans nos recherches, les raies principales étaient ramenées à occuper toujours les mêmes positions, qui étaient les suivantes (les compartiments sont numérotés de droite à gauche) :

Premier spectre.

Raies.	Régions du spectre.	Distances.
	cm	cm
C................	1er comp. — 1	0
D................	2e comp. ± 0	5,0
E................	4e comp. — 1	12,0
F................	5e comp. + 1,6	18,6
G................	9e comp. ± 0	33,0

Dans la troisième colonne de ce Tableau sont inscrites les distances de chacune des raies principales à la raie C, distances que l'on déduit sans peine des nombres inscrits dans la deuxième colonne du Tableau.

Une remarque importante à signaler, car elle nous sera fort utile dans la suite, est la suivante : désignons par x la distance en centimètres de l'une quelconque des raies principales à la raie C, par λ la longueur d'onde correspondante, par a, b, c trois constantes, on peut poser :

$$x = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4}.$$

Si l'on prend pour unité de longueur d'onde celle de la raie G, on trouve

$$a = 15,28,$$
$$b = 25,73,$$
$$c = 22,55.$$

L'exactitude assez approchée de la formule est démontrée par les nombres inscrits dans le Tableau suivant :

	Distances observées.	Distances calculées.
	cm	cm
C............	0	0
D............	5,0	4,9
E............	12,0	12,0
F............	18,6	18,8
G............	33,0	33,0

Cette formule nous a permis de calculer les longueurs d'onde des radiations simples qui coïncident avec la ligne OO de la graduation pour chacune des positions, de $0^m,02$ en $0^m,02$, que le bloc de bois peut occuper dans le spectre. Il est inutile d'inscrire ici les nombres ainsi calculés, car nous les retrouverons plus tard dans les Tableaux qui résumeront les résultats de nos expériences.

Pour étudier la région du bleu et du violet, très peu

lumineuse, on a dû employer un second spectre, plus court que le premier (obtenu en supprimant l'un des prismes du spectroscope) et par suite plus éclairé. Pour ce second spectre, les distances des raies principales à la raie C étaient les suivantes :

Deuxième spectre.

Raies.	Distance observées.	Distance calculées.
	cm	cm
C	0	0
D	2,8	2,7
E	6,4	6,4
F	9,8	9,8
G	16,4	16,4

Les nombres inscrits dans la dernière colonne de ce Tableau ont été calculés par la même formule que plus haut :

$$x = a' + \frac{b'}{\lambda^2} + \frac{c'}{\lambda^4},$$

en posant

$$a' = 10,00,$$
$$b' = 20,71,$$
$$c' = 5,67.$$

Ajoutons que, pour rendre comparables les résultats des expériences faites avec l'un ou l'autre de ces deux spectres, ceux-ci avaient une partie commune. En d'autres termes, en introduisant le bloc cubique portant la graduation soit dans le cinquième compartiment du premier spectre, soit dans le troisième compartiment du second spectre, la radiation qui coïncidait avec la ligne OO de la graduation était la même ($\lambda = 0^{mm},000497$).

II. *Mesure des quantités de lumière blanche.* — La disposition expérimentale adoptée pour faire varier dans une proportion connue la quantité de lumière blanche qui traversait la fente, repose sur un principe découvert par

Bouguer [1], et utilisé par Charpentier [2] et Cornu [3] dans leurs recherches photométriques.

Entre le porte-lumière et la fente du spectroscope interposons une lentille de grande distance focale ($f = 0^m,78$ dans nos expériences). Cette lentille donnera du Soleil une image nette que l'on amène à se faire sur la fente du spectroscope. Si nous venons alors à diaphragmer la lentille, il est évident que la quantité de lumière blanche qui vient former chacun des points de l'image solaire est proportionnelle à chaque instant à la surface de l'ouverture du diaphragme. La surface de cette ouverture mesurera donc chaque fois la quantité de lumière blanche productrice du spectre [4].

On aurait pu, comme l'ont fait les auteurs précités, employer un diaphragme de surface variable d'une manière continue. Nous préférâmes, pour rendre les opérations plus faciles et surtout plus rapides (ce qui a l'avantage d'éviter une trop grande fatigue de l'œil), employer seulement un nombre limité d'ouvertures que l'on pouvait rapidement substituer l'une à l'autre. Les surfaces de ces ouvertures étaient 1^{mmq}, 2^{mmq}, 3^{mmq}, 4^{mmq}, 9^{mmq}, 14^{mmq}, 20^{mmq}, 36^{mmq}, 62^{mmq} et 100^{mmq}. Ces ouvertures étaient pratiquées dans une plaque rectangulaire AB (*fig.* 3), qui pouvait se déplacer entre deux glissières CD, EF, portées par une plaque de bois MN, fixée dans la monture même du porte-lumière. Cette plaque de bois était percée en son centre d'une large

---

(1) *Traité d'Optique*, 1760.

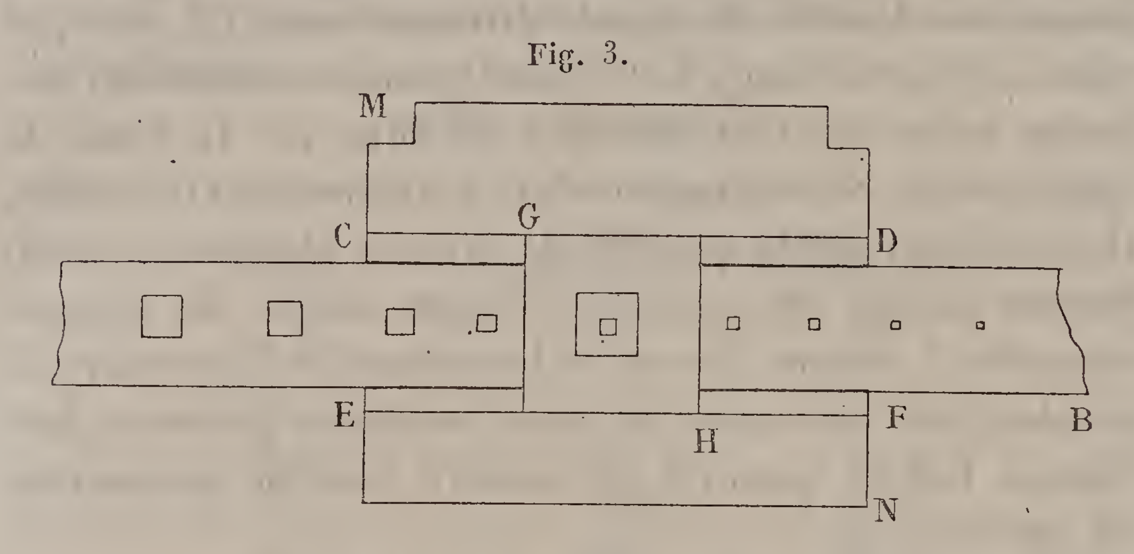
(2) *Traité complet d'Ophtalmologie*, de L. de Wecker et E. Landolt, p. 531; 1879.

(3) *Journal de Physique*, t. X; 1881.

(4) Il est indispensable que le faisceau lumineux, qui est divergent au delà de l'image focale, c'est-à-dire au delà de la fente, rencontre tout entier la surface de la lentille du collimateur. De là la nécessité d'employer tout à la fois une lentille de grande distance focale pour produire l'image du Soleil, et des diaphragmes dont l'ouverture ne soit pas trop grande.

ouverture fermée en avant par la plaque GH, percée elle-même d'une ouverture carrée de 15^{mm} de côté. Si l'on voulait par exemple faire tomber sur la fente du spectro-

Fig. 3.



scope une quantité de lumière blanche proportionnelle à 9, il suffirait d'amener l'ouverture de 9^{mm} en coïncidence avec le milieu de l'ouverture carrée de la plaque GH.

III. *Mesure de l'acuité visuelle.* — On mesure ordinairement, comme nous l'avons dit, l'acuité visuelle en présentant à l'observateur des lettres de l'alphabet de diverses grandeurs, et cherchant quelle grandeur de lettres il faut présenter à l'œil examiné pour que ce dernier placé à 5^{m} de distance commence à les distinguer. On peut aussi, et c'est là une méthode qui permet des mesures bien plus précises, employer des signes de grandeurs déterminées, et faire approcher successivement l'observateur de l'objet jusqu'à ce qu'il commence à le distinguer. L'acuité visuelle est dans ce cas directement proportionnelle à la distance de l'observateur à l'objet au moment où il le perçoit distinctement. C'est cette dernière méthode que nous avons adoptée.

Les lettres que l'on emploie comme signes dans ces mesures sont constituées par des traits noirs épais, dont l'épaisseur est égale à leur intervalle (*fig.* 4). Dans le cas, par exemple, de la figure, l'épaisseur des traits est de 1^{mm}, ainsi que la distance de deux traits horizontaux. On prend

comme unité d'acuité visuelle ($V = 1$) une acuité telle que l'observateur voie la distance de deux traits consécutifs sous l'angle de $1'$. Dans le cas actuel par conséquent, un

Fig. 4.

B

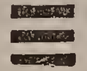
calcul simple montre que l'acuité visuelle est 1 lorsque la distance de l'observateur à l'objet est $D = 3^m,44$.

Dans le cas où la distance de l'observateur à l'objet ne serait que de 1^m, l'acuité visuelle serait $V = \frac{1}{3,44} = 0,29$. Une distance de n mètres correspond donc à

$$V = 0,29n.$$

Des essais préliminaires nous ayant montré que diverses lettres de même grandeur ne sont pas rigoureusement équivalentes, nous avons préféré faire usage d'un signe analogue de forme, constitué par trois traits noirs horizontaux sur un fond blanc, de $0^m,005$ de long, distants de $0^m,001$ et larges de $0^m,001$ (*fig.* 5).

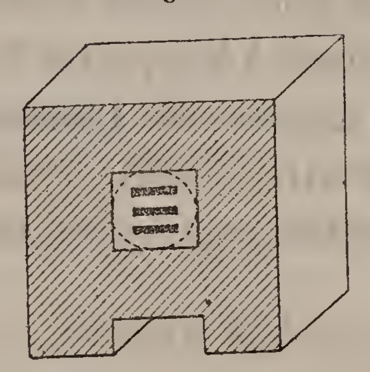
Fig. 5.



Il était nécessaire que les traits fussent d'un noir absolu, c'est-à-dire ne pussent renvoyer à l'œil aucune trace de lumière. A cet effet, les trois traits avaient été découpés à jour dans une feuille de papier soigneusement blanchie à la céruse. Ce papier était fixé sur la face antérieure d'un bloc de bois identique de forme et de dimensions à celui de la *fig.* 2. Mais ce bloc de bois était percé de part en part, immédiatement derrière le signe, par un canal cylindrique, perpendiculaire au plan de la face antérieure, de $0^m,01$ de diamètre. Les parois latérales de ce canal sont

soigneusement noircies et le fond fermé par du velours noir (la base de ce canal est indiquée en pointillé sur la figure). Grâce à cette disposition, le peu de lumière spectrale qui traversait les trois fentes était éteinte en grande partie par le velours noir, et il ne pouvait en être renvoyé du côté de l'observateur qu'une proportion négligeable, sinon nulle.

Fig. 6.



Ajoutons que la face antérieure du bloc de bois était recouverte de velours noir qui ne laissait découvert que le signe et les parties immédiatement voisines du papier blanc, de sorte que, lorsque le bloc était introduit dans le spectre, la seule lumière que pût recevoir l'œil de l'observateur était celle qui était diffusée par une surface blanche de $0^{m},01$ de côté, le spectre étant partout ailleurs presque complètement éteint par le velours noir qui recouvrait tout le reste de l'appareil.

Les deux blocs de bois ayant même forme et mêmes dimensions pouvaient facilement être substitués l'un à l'autre dans toutes les positions qu'ils pouvaient occuper de $0^{m},02$ en $0^{m},02$ dans le spectre. Comme d'ailleurs le centre du signe était disposé de telle sorte que, par la substitution de l'un des blocs de bois à l'autre, il vînt exactement occuper la place qu'occupait le milieu de la ligne OO de la graduation, les longueurs d'onde que nous avons appris à calculer plus haut sont précisément celles des radiations moyennes qui éclaireront le signe, en chacune des positions qu'on pourra lui faire occuper dans le spectre.

CHAPITRE V.

MARCHE GÉNÉRALE D'UNE EXPÉRIENCE.

I. *Mesure d'une acuité visuelle.* — L'objet (*fig.* 6) étant introduit en l'une quelconque des régions du spectre, pour mesurer avec exactitude la valeur de l'acuité visuelle, l'observateur s'éloignait tout d'abord de l'objet à une distance assez grande pour qu'il cessât d'en distinguer les détails. Dans ces conditions, on ne voit plus, au lieu des trois barres qui le constituent, qu'une surface un peu sombre, mal délimitée et d'aspect uniforme. Si l'observateur se rapproche alors de l'objet d'un mouvement régulier, qui ne soit ni trop lent ni trop rapide, il arrive un instant où il commence à voir les trois barres se séparer nettement l'une de l'autre. Avec un peu d'habitude, en recommençant la même observation plusieurs fois de suite dans les mêmes conditions, on retrouve pour la valeur de la distance de l'observateur à l'objet, au moment où il commence à le distinguer, le même nombre, à $0^{m},02$ ou $0^{m},03$ près. Chaque observation est répétée du reste un certain nombre de fois, et l'on prend la moyenne des nombres obtenus.

La distance étant mesurée de la sorte, en mètres, il suffit, comme nous l'avons montré, de multiplier ce nombre de mètres par le coefficient 0,29, pour avoir la valeur de l'acuité visuelle V, mesurée avec l'unité ordinairement adoptée.

II. *Mesure d'un coefficient d'égale acuité.* — D'après la définition que nous avons donnée (Chap. III) des coefficients d'égale acuité, nous devrions prendre comme région de comparaison la région la plus intense du spectre. Il fut plus commode, pour effectuer les mesures, de prendre comme région de comparaison celle qui correspond tout à la fois au cinquième compartiment du premier

spectre et au troisième compartiment du second spectre. Cette région présente l'avantage, non seulement d'être commune aux deux spectres employés, mais en outre d'avoir un éclat intermédiaire entre le maximum et la région la plus sombre à laquelle nous ayons pu étendre nos mesures (un peu au delà de la raie G). Le calcul nous permettra du reste de passer sans difficulté des coefficients d'égale acuité provisoires ainsi mesurés aux coefficients vrais, c'est-à-dire rapportés à la région la plus intense du spectre.

Imaginons dès lors l'appareil réglé de telle sorte que, le signe étant introduit au cinquième compartiment de comparaison, l'acuité visuelle prenne une certaine valeur $V = 0,33$, par exemple (distance de l'observateur à l'objet égale à $1^{m},10$). Il s'agit de déterminer dans quelle proportion il faut faire varier la quantité de lumière blanche, qui tombe actuellement sur la fente du spectroscope, pour que l'acuité visuelle reprenne la même valeur $V = 0,33$, l'objet ayant été transporté en une autre région du spectre, par exemple au compartiment 0,5.

Mais, par suite de la forme spéciale du diaphragme de la lentille, nous ne pouvons pas faire varier d'une manière continue la proportion de la lumière blanche, de sorte qu'en général il nous sera impossible de trouver une ouverture du diaphragme telle que l'acuité visuelle dans le compartiment 0,5 reprenne exactement la valeur $V = 0,33$.

Il nous est facile, toutefois, de tourner cette difficulté apparente. Nous pourrons toujours, en effet, trouver deux ouvertures consécutives du diaphragme, telles que l'une soit un peu trop grande, l'autre un peu trop petite.

Soient S_1, S_2 les surfaces d'ouverture du diaphragme, auxquelles correspondent deux valeurs de l'acuité, l'une V_1 un peu trop grande, l'autre V_2 un peu trop petite. Désignons d'autre part par S la surface d'ouverture du dia-

phragme qu'il aurait fallu employer, pour obtenir la valeur V de l'acuité visuelle, valeur intermédiaire entre V_1 et V_2.

Si ces deux valeurs V_1 et V_2 ne sont pas trop différentes, nous pourrons calculer S par interpolation, et sa valeur sera donnée par la formule connue

$$\frac{S - S_2}{S_1 - S_2} = \frac{V - V_2}{V_1 - V_2}.$$

Dans l'une de nos expériences, nous avons trouvé :

Compartiment.	S.	V.
0,5	$S_2 = 20$	$V_2 = 0,3045$
5,0	$s = 36$	$V = 0,3277$
0,5	$S_1 = 36$	$V_1 = 0,3480$

En appliquant la formule d'application, on trouve

$$S = 28,5.$$

Il nous est facile, maintenant, de calculer le coefficient d'égale acuité pour la région 0,5, rapporté à la région 5, du même spectre. En effet, lorsque nous avons transporté le signe de la région 5 à la région 0,5, il nous a fallu, pour obtenir la même valeur de l'acuité visuelle, réduire la quantité de lumière blanche employée dans le rapport

$$\frac{S}{s} = \frac{28.5}{36,0} = 0,792.$$

Ce nombre 0,792 nous représentera donc dans quelle proportion nous avons dû faire varier la quantité de lumière objective qui tombait en la région 0,5 du spectre, pour obtenir la même valeur 0,33 de l'acuité visuelle qu'en la région 5 du même spectre. Ce nombre 0,792 représente donc bien le coefficient d'égale acuité de la région 0,5, pour la valeur $V = 0,328$ (ou 0,33 sensiblement) de l'acuité visuelle, en prenant pour unité le coefficient d'égale acuité de la région 5 du même spectre.

III. *Résultats obtenus pour les deux spectres prisma-*

tiques employés et pour la valeur V = 0,33 *de l'acuité visuelle.* — En suivant une marche tout à fait analogue à celle que nous venons de décrire, pour chacune des régions successivement des deux spectres étudiés, nous avons pu dresser une série de Tableaux tels que celui que nous donnons ici en détail, comme exemple, chacun d'eux réunissant toutes les valeurs des coefficients d'égale acuité qui correspondent à la même valeur de l'acuité visuelle.

TABLEAU I.

V = 0,33. — Spectres prismatiques.

Premier spectre.

Régions.	Longueurs d'onde (¹).	Coefficients d'égale acuité.	Moyenne.
	μ		
0,5.....	0,681	0,792; 0,800	0,796
1,0.....	0,641	0,139;	0,139
1,5.....	0,613	0,0724; 0,0709;	0,0716
2,0.....	0,589	0,0278; 0,0267; 0,0278;	0,0274
2,5.....	0,569	0,0244; 0,0241;	0,0242
3,0.....	0,550	0,0278; 0,0278; 0,0323;	0,0293
3,5.....	0,534	0,0610; 0,0610;	0,0610
4,0.....	0,520	0,111;	0,111
4,5.....	0,507	0,297; 0,305;	0,301
5,0.....	0,496	1,000;	1,000

Deuxième spectre.

Régions.	Longueurs d'onde.	Coefficients d'égale acuité.	Moyenne.
	μ		
3,0.....	0,496	1,000;	1,000
3,5.....	0,476	9,43; 9,01; 9,35; 8,33;	9,03
4,0.....	0,458	29,1; 29,4; 32,0; 32,3; 30,7	30,7
4,5.....	0,442	118; 141;	129
5,0.....	0,428	417; 345; 435;	399

(¹) En millièmes de millimètre.

Ainsi qu'on peut s'en convaincre par l'examen des nombres inscrits dans ce Tableau, la précision des mesures est beaucoup moindre que dans les recherches photométriques ordinaires. La méthode des acuités visuelles serait donc une méthode photométrique médiocre, si l'on cherchait à l'appliquer à la comparaison de deux sources de même couleur. Toutefois, les écarts de la moyenne n'atteignent qu'exceptionnellement le dixième de sa valeur. Les erreurs deviennent un peu plus grandes pour les radiations les plus réfrangibles ([1]).

CHAPITRE VI.

TRANSFORMATION DES NOMBRES OBTENUS (SPECTRES PRISMATIQUES) EN CEUX QUE L'ON AURAIT TROUVÉS EN OPÉRANT AVEC UN SPECTRE NORMAL.

I. *Nécessité de cette transformation.* — Les nombres obtenus dans la deuxième série de mesures (deuxième spectre) ne sont pas directement comparables à ceux obtenus avec le premier spectre, c'est-à-dire ne sont nullement identiques à ceux que l'on aurait trouvés en opérant sur les régions correspondantes (de même longueur d'onde) du premier spectre. Ni les uns ni les autres, du reste, ne sont directement comparables à ceux que l'on aurait trouvés en employant un autre appareil spectral, constitué par exemple par des prismes de pouvoir dispersif différent. Les coefficients d'égale acuité dépendent

([1]) Cette précision pourra paraître assez faible, mais nous doutons qu'elle puisse être augmentée. D'ailleurs toutes les précautions étaient prises pour éviter les erreurs accidentelles. On ne commençait jamais une mesure sans être resté au moins un quart d'heure dans l'obscurité complète, et on laissait un intervalle de quelques minutes entre chaque couple de mesures. On avait soin, du reste, de n'entreprendre les expériences qu'après avoir vérifié qu'il n'y avait au ciel aucune trace de nuages.

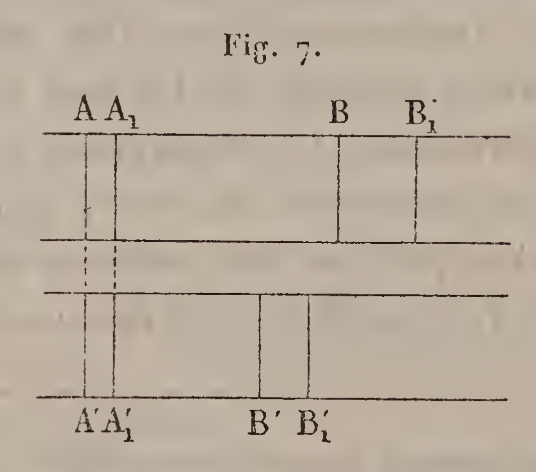
en effet, dans une forte proportion, de la forme du spectre employé pour effectuer les mesures.

Afin de rendre les nombres obtenus réellement comparables, c'est-à-dire indépendants de la nature de l'appareil spectral qui a servi à les obtenir, nous nous sommes proposé de les transformer par le calcul, en ceux que nous aurions trouvés si nous avions opéré directement sur un spectre normal, c'est-à-dire dans lequel les distances de deux raies quelconques eussent été proportionnelles à la différence de leurs longueurs d'onde. Nous nous proposons dans ce Chapitre d'exposer la méthode de calcul employée par nous pour effectuer cette transformation.

On démontre du reste, sans peine, que deux spectres normaux quelconques sont comparables entre eux, c'est-à-dire que le coefficient d'égale acuité pour une région quelconque A, rapporté à une région déterminée B, reste le même quel que soit le spectre normal considéré.

II. *Principes sur lesquels repose le calcul de transformation.* — Soient deux spectres, l'un prismatique AB, l'autre normal A′B′ (*fig.* 7). Nous supposerons que les

Fig. 7.



longueurs d'onde des radiations A et A′, B et B′ sont les mêmes. Nous supposerons de plus que A et A′ soient les régions que nous prenons comme termes de comparaison, c'est-à-dire pour lesquelles nous supposerons le coefficient d'égale acuité égal à 1.

D'après le principe énoncé plus haut, nous pourrons toujours imaginer que le spectre normal $A'B'$ ait été choisi de telle sorte que l'espace $A'A'_1$, compris entre deux longueurs d'onde très voisines λ et $\lambda + d\lambda$, soit égal à l'espace compris entre les deux mêmes radiations dans le spectre prismatique, AA_1. Imaginons en outre que l'on ait employé pour produire ces deux spectres des quantités de lumière blanche égales entre elles, et telles en outre que l'acuité visuelle en AA_1 comme en $A'A'_1$ ait la valeur V adoptée dans la série de mesures que nous considérons.

Comme les deux spectres n'ont pas même forme, la distance BB_1, comprise entre les deux longueurs d'onde très voisines λ_1 et $\lambda_1 + d\lambda_1$ sera, par exemple, n fois plus grande que l'espace $B'B'_1$ compris entre ces mêmes longueurs d'onde dans le spectre normal. Il résulte immédiatement de ce fait que la même quantité Q de lumière objective qui éclaire l'espace BB_1 se trouve répartie sur une surface n fois plus grande en BB_1 qu'en $B'B'_1$, et que chaque unité de la surface BB_1 reçoit n fois moins de lumière que l'unité de surface de $B'B'_1$.

Si nous voulons amener l'acuité visuelle en B à avoir la valeur V, il nous faudra accroître la quantité de lumière blanche productrice du spectre dans la proportion de 1 à C, C étant le coefficient d'égale acuité que nous savons déterminer. Cherchons d'autre part à amener l'acuité visuelle en B' à la même valeur V. Nous pourrons opérer de la manière suivante. Nous diminuerons d'abord dans le rapport de 1 à n la quantité de lumière blanche productrice du spectre. Par cette première opération, nous avons ramené l'intensité lumineuse en $B'B'_1$ à avoir exactement la même valeur qu'elle avait au commencement en BB_1. Pour arriver à avoir l'acuité V en B', il nous faudra donc maintenant augmenter la quantité de lumière blanche productrice du spectre dans le rapport de 1 à C. Ces deux opérations successives, revenant à faire varier

seulement dans le rapport de 1 à $\frac{C}{n}$ la quantité de lumière objective qui tombait en B′, le coefficient d'égale acuité pour la région B′ du spectre normal est

$$C' = \frac{C}{n}.$$

Nous sommes donc ramenés à calculer pour chacune des régions des deux spectres prismatiques étudiés les *coefficients de transformation n*. Ces coefficients de transformation doivent être évidemment calculés de telle sorte que, pour la région de comparaison, on ait $n = 1$, puisqu'en cette région on doit trouver

$$C = C' = 1.$$

III. *Calcul des coefficients de transformation.* — D'après ce qui précède, si nous nous reportons à la *fig.* 7, le coefficient de transformation relatif à la région B, de longueur d'onde λ′, est

$$n = \frac{BB_1}{B'B'_1}.$$

Mais dans le spectre normal, d'une part,

$$B'B'_1 = \alpha d\lambda',$$

α étant une certaine constante, qui dépend des dimensions du spectre normal considéré.

D'autre part, désignons par x la distance, dans le spectre prismatique employé, d'une raie de longueur d'onde λ′ à la raie C prise pour origine; x est une fonction de λ′ et

$$BB_1 = \frac{dx}{d\lambda'} d\lambda'.$$

Mais nous avons démontré (Chap. IV, § I) la formule

$$x = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4}.$$

On peut donc écrire

$$BB_1 = \frac{dx}{d\lambda'} d\lambda' = -2\left(\frac{b}{\lambda^3} + \frac{2c}{\lambda^5}\right) d\lambda,$$

et l'on a, par suite, en remplaçant BB_1 et $B'B'_1$ par leurs valeurs et changeant de signe,

$$n = K\left(\frac{b}{\lambda^3} + \frac{2c}{\lambda^5}\right),$$

K étant un facteur que nous déterminerons par la condition que pour la région de comparaison on ait

$$C = C' = 1,$$

c'est-à-dire $n = 1$.

Les valeurs de ces coefficients ainsi calculées sont inscrites dans la troisième colonne verticale du Tableau suivant :

Tableau II.

Premier spectre.

Régions.	Longueurs d'onde.	n.	N.
	μ		
0,5.......	0,681	0,285	0,0120
1,0.......	0,641	0,360	0,0152
1,5.......	0,613	0,428	0,0181
2,0.......	0,589	0,498	0,0210
2,5.......	0,569	0,574	0,0242
3,0.......	0,550	0,658	0,0278
3,5.......	0,534	0,739	0,0312
4,0.......	0,520	0,825	0,0348
4,5.......	0,507	0,915	0,0386
5,0.......	0,496	1,000	0,0422

Deuxième spectre.

Régions.	Longueurs d'onde.	n.	N.
3,0.......	0,496	1,000	0,0422
3,5.......	0,476	1,165	0,0492
4,0.......	0,458	1,336	0,0564
4,5.......	0,442	1,522	0,0642
5,0.......	0,428	1,712	0,0722

IV. *Calcul des coefficients d'égale acuité rapportés à la région la plus intense du spectre.* — Pour obtenir les coefficients d'égale acuité, relatifs au spectre normal et à une valeur donnée de l'acuité visuelle (par exemple $V = 0,33$), il nous suffira de diviser chacun des coefficients relatifs aux spectres prismatiques (Tableau I) par le coefficient de transformation correspondant (Tableau II). Si nous effectuons le calcul, nous trouverons par exemple :

Spectre normal.

Longueurs d'onde.	Coefficients d'égale acuité.
0,569	0,0422
0,520	0,134
0,496	1,000

Mais dans le Tableau que l'on pourra construire de la sorte, et dont nous citons un extrait, on aura pris comme unité le coefficient d'égale acuité relatif à la région $\lambda = 0^{\mu},496$, tandis que, d'après la définition donnée au Chapitre III, nous aurions dû considérer comme égal à 1 le coefficient d'égale acuité relatif à la région la plus intense du spectre ($\lambda = 0^{\mu},569$).

Mais ces nombres définitifs se déduiront sans difficulté des précédents, car il nous suffira de les diviser tous par la valeur 0,0422 trouvée pour le coefficient provisoire d'égale acuité pour la région du maximum. Cette nouvelle transformation revient du reste à substituer aux coefficients de transformation n, dont les valeurs sont inscrites dans la troisième colonne verticale du Tableau II, les coefficients N, dont les valeurs sont inscrites dans la quatrième colonne verticale du même Tableau, coefficients calculés par la formule

$$N = 0,0422\,n.$$

Il est important de noter que les valeurs des coefficients N, ainsi calculées, dépendent essentiellement de la valeur

de l'acuité visuelle adoptée dans la série de mesures que l'on considère, mais on les obtiendra sans difficulté chaque fois par une méthode de calcul identique à celle que nous avons exposée dans un cas particulier.

CHAPITRE VII.

RÉSULTATS OBTENUS ET LEUR DISCUSSION.

Le Tableau III, donné plus loin, résume les résultats de toutes les expériences que nous avons effectuées sur un même observateur, doué d'une vue parfaite au point de vue de la distinction des couleurs, et ne présentant en outre aucun défaut de réfraction de l'œil. Tous ces résultats sont rapportés, par les méthodes de calcul exposées au Chapitre précédent, au spectre normal.

TABLEAU III.

Coefficients d'égale acuité dans le spectre normal pour diverses valeurs de l'acuité visuelle.

Longueurs d'onde.	V = 0,47.	V = 0,42.	V = 0,33.	V = 0,26.	V = 0,22.
μ 0,680...	»	»	66,3	65,0	63,8
0,640...	8,92	9,39	9,01	9,01	8,50
0,613...	»	»	3,97	»	»
0,589...	1,30	»	1,30	1,29	»
0,569...	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
0,550...	1,07	1,10	1,05	1,03	»
0,534...	»	»	1,95	»	»
0,520...	3,16	3,16	3,19	3,35	3,22
0,507...	»	»	7,81	7,73	8,49
0,496...	38,8	32,9	23,7	19,0	16,6
0,476...	»	327	183	»	»
0,458...	»	1110	543	251	221
0,442...	»	4680	1920	828	711
0,428...	»	»	5460	2020	1610

Ainsi qu'on le voit par ce Tableau, cinq séries d'expériences ont été effectuées, correspondant aux cinq valeurs de l'acuité visuelle 0,47; 0,42; 0,33; 0,26 et 0,22. Pour des valeurs de l'acuité visuelle supérieures à 0,47, les expériences deviennent plus fatigantes, et en même temps moins précises, parce que, pour des intensités lumineuses de plus en plus grandes, l'acuité visuelle croît de moins en moins vite pour une même variation de l'intensité lumineuse objective (*voir* Chapitre IX). En outre, comme on ne pouvait accroître la quantité de lumière blanche employée au delà d'une certaine limite, les expériences se seraient trouvées de plus en plus limitées du côté du bleu. Par contre, pour les valeurs de l'acuité visuelle plus petites que $V = 0,22$, les expériences devenaient de plus en plus difficiles, et comme on ne pouvait diminuer outre mesure la proportion de lumière blanche, sans diminuer beaucoup la largeur de la fente et sans faire par suite apparaître les raies du spectre, très gênantes dans ce genre de mesure, on n'aurait pu étendre les expériences à la région la plus intense du spectre.

La série la plus complète est celle qui correspond à la valeur $V = 0,33$ de l'acuité visuelle. C'est en effet la valeur adoptée dans toutes les expériences ayant pour but la comparaison de divers observateurs entre eux, expériences dont les résultats seront exposés dans un autre Mémoire.

De l'examen des nombres inscrits dans ce Tableau on peut tirer les conclusions suivantes :

1° Si nous comparons entre eux les nombres inscrits dans l'une quelconque des cinq dernières colonnes verticales du Tableau, nous constatons que la région la plus intense du spectre (coefficient d'égale acuité minimum) correspond très sensiblement à la région de longueur d'onde $\lambda = 0^{\mu},569$, ou plutôt à une longueur d'onde probablement un peu plus courte, mais très voisine. La région

du maximum est peu déplacée du reste par la substitution du spectre normal au spectre prismatique, ainsi que cela ressort des nombres inscrits au Tableau I. Cette région correspond très exactement au jaune du spectre.

Ce maximum d'intensité dans le jaune avait été signalé par Newton [1], et Herschell l'avait vérifié par une méthode identique comme principe à la nôtre, en promenant une page imprimée dans le spectre et cherchant en quelle région on pouvait la lire le plus facilement [2]. Son existence ressort également des mesures de Fraunhofer et de Vierordt [3], sur lesquelles nous reviendrons plus loin. Elle n'a été contestée absolument que par J. Draper qui prétend, comme on l'a déjà dit, que dans un spectre prismatique le maximum d'intensité est dans le rouge, et que dans le spectre des réseaux l'intensité est la même en toutes les régions du spectre. Ces résultats singuliers se trouvent suffisamment contredits par ce fait que, au voisinage de la raie G, il nous a fallu augmenter la proportion de lumière objective dans le rapport de 1 à 5000 environ, pour obtenir la même acuité visuelle ($V = 0,33$) que dans la région du maximum. Nous avons indiqué ailleurs l'inexactitude du principe des recherches de cet auteur (Chap. II).

2° Si nous comparons entre elles les valeurs des coefficients d'égale acuité pour la même région du spectre et pour diverses valeurs de l'acuité visuelle (ce qui revient à comparer entre eux les nombres inscrits sur une même ligne horizontale), on voit immédiatement que le spectre se divise, au point de vue des *variations* de ces nombres, en deux régions distinctes, séparées dans le Tableau III par un trait horizontal.

---

(1) *Optique*, liv. I, Ire Partie, p. 199 de l'édition française.
(2) *Physique de Daguin*, t. IV, p. 248.
(3) *Anwendung der Spectralapparates*, etc., Tableau XIII.

Pour toutes les radiations comprises entre l'extrême rouge et celle de longueur d'onde $\lambda = 0^{\mu},507$, les coefficients d'égale acuité, rapportés à la région du maximum, conservent la même valeur, aux erreurs près d'observation. Si donc nous imaginons que par la méthode de Pellat, modifiée (Introduction), nous soyons parvenus à obtenir un spectre dans lequel l'acuité visuelle est la même en toutes ses parties, en faisant varier dans une proportion quelconque l'intensité objective de la lumière complexe employée pour le produire, mais sans en changer la composition [1], l'acuité visuelle restera encore la même dans toutes les régions de ce spectre comprises entre l'extrême rouge et la longueur d'onde $\lambda = 0^{\mu},507$.

Une remarque importante, c'est que, autant du moins que nous avons pu en juger, la région $\lambda = 0^{\mu},507$ correspond exactement au passage entre le vert pur et le vert légèrement teinté de bleu.

Considérons par contre les nombres obtenus pour diverses valeurs de l'acuité visuelle dans le cas d'une radiation quelconque plus réfrangible que celle de longueur d'onde $\lambda = 0^{\mu},507$. Nous constatons immédiatement que le coefficient d'égale acuité n'est plus constant : *il décroît régulièrement à mesure que l'acuité visuelle choisie devient plus faible*. Cette variation est régulière et s'accentue de plus en plus à mesure que l'on considère une radiation de longueur d'onde décroissante, à mesure par conséquent que la sensation produite par cette radiation tend davantage vers le bleu et le violet.

Il est facile de voir qu'il existe une relation intime entre ces phénomènes et le fait découvert par Purkinje, que nous avons énoncé dans l'Introduction, et que nous nous étions proposé d'étudier.

---

[1] Ce qui revient à faire varier dans une proportion quelconque la quantité de lumière blanche productive du premier spectre.

Imaginons de nouveau un spectre rendu uniforme au point de vue de l'acuité visuelle, et cela pour la valeur $V = 0,33$, par exemple, de l'acuité; si nous venons alors à faire varier dans une proportion quelconque l'intensité de la lumière complexe qui sert à produire le spectre, sans en changer la composition, l'*acuité visuelle* aura bien encore la même valeur dans toute la région comprise entre l'extrême rouge et la radiation $\lambda = 0^{\mu},507$, mais *aura une valeur qui peut être très différente dans les autres parties, et d'autant plus différente que l'on aura altéré davantage l'intensité primitive, ou que, pour une valeur donnée de l'intensité, on considérera une radiation de plus en plus réfrangible.*

Si l'on a augmenté l'intensité primitive, le bleu et le violet paraîtront plus sombres; si on l'a diminuée, le bleu et le violet paraîtront plus lumineux que le rouge et le vert.

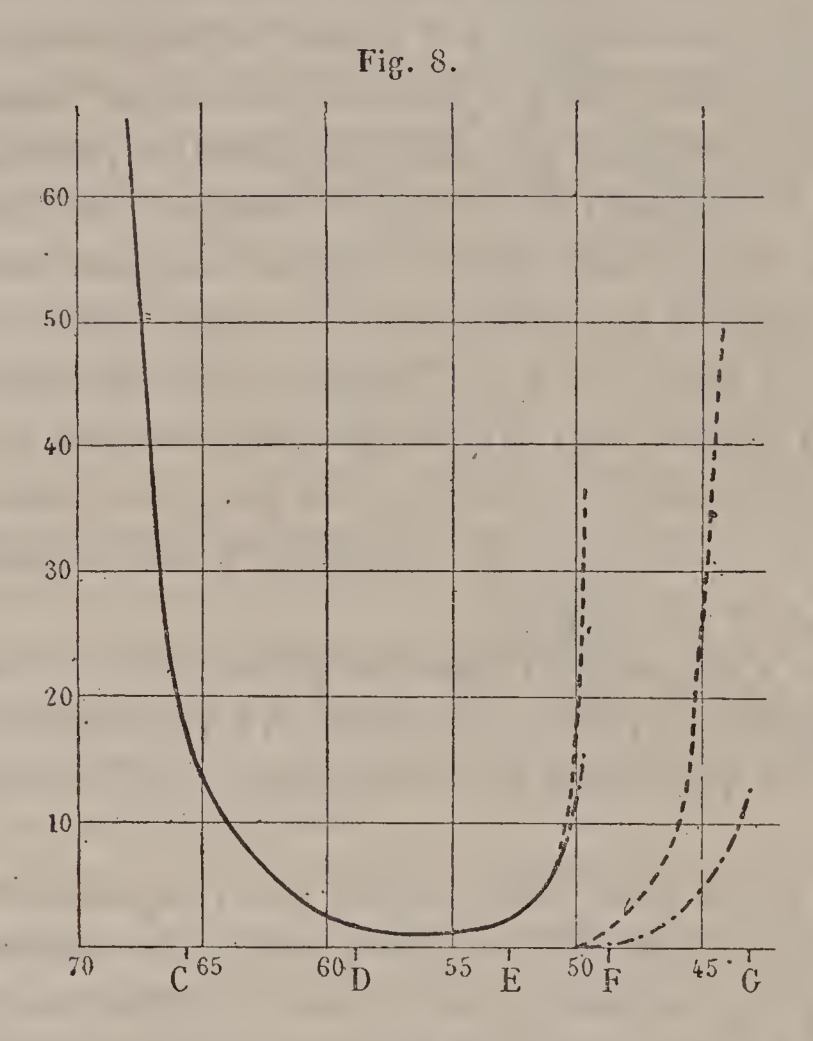
Nous avons donc bien vérifié par l'expérience ce fait que *l'intensité de la sensation croît plus lentement et décroît plus lentement aussi pour le bleu que pour le rouge et le vert, pour une même variation de l'intensité lumineuse objective.*

Ces deux faits fondamentaux que nous venons d'établir, la constance des coefficients d'égale acuité dans toute la région rouge, jaune, verte du spectre et le phénomène de Purkinje, seront étudiés plus en détail dans les deux Chapitres suivants.

Dans la *fig.* 8, qui résume toute cette discussion, nous avons pris pour abscisses les longueurs d'onde, pour ordonnées les valeurs des coefficients d'égale acuité inscrites au Tableau III. La courbe tracée en traits pleins correspond à toutes les radiations pour lesquelles le phénomène de Purkinje ne se produit pas. La courbe en traits discontinus correspond, pour les radiations plus réfrangibles que le vert, à la valeur $V = 0,42$ de l'acuité visuelle; la

courbe dessinée en traits et points, à la valeur $V = 0,22$ de l'acuité visuelle.

Fig. 8.



Les parties de ces deux courbes qui correspondent aux radiations les plus réfrangibles ont dû être dessinées à une échelle 100 fois plus petite que le reste des courbes.

CHAPITRE VIII.

DE LA DISTRIBUTION DE LA LUMIÈRE DANS LE SPECTRE.

De ce que le phénomène de Purkinje ne se produit pas, du moins d'une manière appréciable, pour toutes les radiations moins réfrangibles que celle de longueur d'onde $\lambda = 0^{\mu},507$, il suit que l'objection faite par Helmholtz à tout essai de comparaison des intensités de deux sources diversement colorées ne s'applique plus, du moment que ni l'une ni l'autre des deux sources lumineuses que l'on

compare ne contient d'autres radiations que des radiations moins réfrangibles que le vert teinté de bleu. Nous pouvons en particulier, en toute rigueur, comparer, au point de vue de leurs intensités relatives, les diverses régions d'un spectre normal, comprises entre l'extrême rouge et le vert de longueur d'onde $0^{\mu},507$.

Lorsqu'on veut comparer, au point de vue de leurs intensités, deux sources de lumière A et B, « on procède, en général, dit Helmholtz [1], de la manière suivante : on diminue la plus grande, soit B, d'après une méthode qui permette de déterminer dans quelle proportion il faut la diminuer pour la rendre égale à A. Supposons qu'étant diminuée l'intensité devienne nB, n étant une fraction de valeur connue, on a

$$A = nB,$$

et le rapport entre A et B se trouve ainsi déterminé. »

Si nous rapprochons ce mode de calcul du mode de calcul des coefficients d'égale intensité, nous voyons de suite que le rapport des intensités de deux sources lumineuses est mesuré par l'inverse du rapport des coefficients d'égale intensité.

Si donc nous considérons *deux quantités de lumière comme égales entre elles lorsqu'elles ramènent l'acuité visuelle à la même valeur*, il nous suffira, pour obtenir la loi de distribution de la lumière dans la région rouge, jaune, verte du spectre, de calculer les inverses des coefficients d'égale acuité visuelle [2].

En effectuant ce calcul, nous obtiendrons les résultats numériques inscrits dans le Tableau suivant.

---

(1) *Optique physiologique*, p. 328 (p. 434 de la traduction).

(2) Les réserves que nous avons exposées en note, au Chapitre III, s'appliquent directement au calcul actuel.

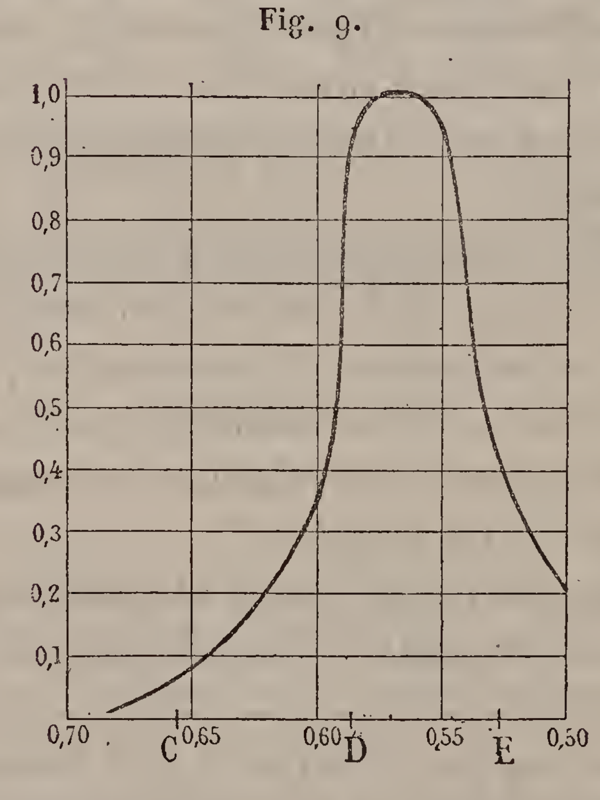
TABLEAU IV.

Distribution de la lumière dans le spectre.
(Méthode des acuités visuelles égales.)

Raies.	Longueurs d'onde.	Intensités.	
	μ 0,681	0,015	
C	0,656	0,080	(Calcul)
	0,641	0,111	
	0,613	0,252	
D	0,589	0,768	
	0,569	1,000	
	0,550	0,954	
	0,534	0,512	
E	0,527	0,400	(Calcul)
	0,520	0,314	
	0,507	0,128	

Dans la *fig.* 9, qui représente le mode de distribution

Fig. 9.



de la lumière dans le spectre, entre le rouge et le vert, on a pris pour abscisses les longueurs d'onde, pour ordonnées les intensités. L'extrémité rouge du spectre est à gauche.

Nous pouvons comparer les résultats inscrits dans ce Tableau à ceux qui ont été obtenus par Fraunhofer et Vierordt. Une pareille comparaison est en effet permise (quoique ces auteurs se soient proposé de chercher directement les intensités), du moins entre les limites pour lesquelles le phénomène de Purkinje ne se produit pas. Le Tableau suivant résume les résultats de cette comparaison. Tous les nombres sont rapportés au spectre normal [1].

Raies du spectre.	Fraunhofer.	Vierordt.	Macé et Nicati.
C........	0,061	0,080	0,080
D	0,576	0,696	0,768
E	0,603	0,462	0,400

Les divergences, sans être énormes, sont sans doute assez considérables. Elles peuvent s'expliquer d'ailleurs par la différence des méthodes employées; elles peuvent s'expliquer en outre par d'autres considérations : pour les expériences de Fraunhofer, en effet, les écarts entre les nombres obtenus par lui pour une même région du spectre, dans les quatre séries d'expériences qu'il a faites, sont de l'ordre de grandeur des écarts qui existent entre ses nombres et les nôtres. Pour ce qui est des expériences de Vierordt, la surface blanche qu'il projetait sur le spectre présentait une assez grande étendue, de sorte qu'il existe une incertitude assez grande au sujet de la région exacte à laquelle se rapporte chacun des nombres obtenus par lui. Or, comme on peut s'en rendre compte, d'après le Ta-

---

[1] Le calcul de transformation a été effectué par Vierordt, par une méthode différente de la nôtre et moins précise. Pour les nombres obtenus par Fraunhofer, en opérant sur un spectre prismatique, ce dernier ayant indiqué dans son Mémoire les positions dans son spectre des raies principales, nous avons pu effectuer la transformation par la même méthode de calcul que nous avons suivie nous-même. L'intensité maximum est dans tous les cas représentée par 1.

bleau IV et d'après la *fig.* 9, les intensités varient dans une très forte proportion d'une région du spectre à une région même très voisine.

On peut conclure en outre de la concordance approchée des nombres obtenus par Vierordt, soit avec ceux de Fraunhofer, soit avec les nôtres, que sa méthode, à laquelle on est en droit *a priori* de faire de nombreuses objections, que nous avons exposées en détail, peut néanmoins, dans les conditions où il s'est placé, conduire à des résultats d'une assez grande exactitude.

CHAPITRE IX.

RELATIONS ENTRE L'ACUITÉ VISUELLE ET L'INTENSITÉ LUMINEUSE OBJECTIVE. — ÉTUDE DU PHÉNOMÈNE DE PURKINJE.

Nous nous proposons dans ce Chapitre de chercher comment varie, pour chacune des radiations simples du spectre, l'acuité visuelle avec l'intensité lumineuse ([1]). Nous arriverons de la sorte à mettre en évidence, sous une autre forme, la relation qui existe entre les résultats numériques obtenus par nous et le phénomène de Purkinje. Nous exposerons tout d'abord les méthodes de calcul, puis les résultats obtenus.

I. *Méthode de calcul pour les radiations rouges, jaunes, vertes du spectre.* — Nous nous proposerons d'abord de résoudre la question pour la région la plus intense du spectre. A cet effet, si nous consultons notre registre d'expériences, nous trouverons que dans l'une de nos mesures, relatives à la région de la raie D du spectre, nous avons

([1]) Tob. Mayer (*Comm. Götting.*, 1754), Sous (*Bordeaux médical*, 1878) et beaucoup d'autres observateurs ont cherché, avant nous, la relation qui existe entre l'acuité visuelle et l'intensité de l'éclairage. Mais tous ces observateurs ont opéré avec de la lumière blanche, composée de diverses radiations pour chacune desquelles la loi de variation de l'acuité visuelle avec l'intensité de l'éclairage est différente.

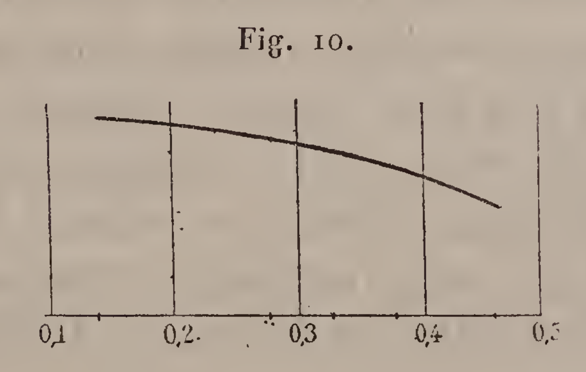
obtenu, en employant une quantité convenable de lumière, la valeur $V = 0,275$ de l'acuité visuelle. *En doublant immédiatement après la quantité de lumière employée, l'acuité visuelle devenait* $V + \Delta V = 0,348$ *et augmentait par suite de* $\Delta V = 0,073$.

On a pu réunir dans le Tableau suivant quelques-uns des résultats numériques ainsi obtenus. Dans la première colonne, figurent les valeurs que prend, dans la région de la raie D du spectre, l'acuité visuelle, lorsqu'on emploie une quantité convenable de lumière ; dans la dernière colonne figurent les accroissements de l'acuité visuelle lorsqu'on vient à doubler la quantité de lumière objective employée.

V.	ΔV [1].
0,455	0,043
0,377	0,058
0,328	0,064
0,275	0,073
0,139	0,078

Dans la *fig.* 10, qui résume les données numériques inscrites dans ce Tableau, nous avons pris pour abscisses

Fig. 10.



les valeurs primitives de l'acuité visuelle V, pour ordonnées les accroissements ΔV de cette acuité, lorsqu'on vient à doubler la quantité de lumière.

[1] D'après M. Sous, l'acuité visuelle variant en progression arithmétique, les intensités lumineuses nécessaires varieraient en progression géométrique. Si cette loi était exacte, les valeurs de ΔV devraient être toutes égales entre elles.

Cette courbe étant construite, il nous sera facile d'obtenir celle qui, pour la même région du spectre, figurera comment varie l'acuité visuelle avec l'intensité objective de la lumière. Représentons en effet par 100 la quantité de lumière jaune nécessaire pour obtenir la valeur $V = 0,33$ de l'acuité visuelle. L'ordonnée correspondante de la courbe 10 se trouve être 0,067. Nous conclurons de là qu'en employant une quantité de lumière jaune égale à 200, l'acuité visuelle devient $V = 0,330 + 0,067 = 0,397$.

En répétant pour l'acuité visuelle 0,397 le même raisonnement, et ainsi de suite de proche en proche, nous pourrons construire le Tableau suivant :

Intensités lumineuses.	Acuités visuelles.
25	0,180
50	0,256
100	0,330
200	0,397
400	0,452
800	0,496

Si nous prenons pour abscisses les quantités de lumière, pour ordonnées les acuités visuelles, nous obtiendrons la courbe donnée plus loin (*fig.* 11), dessinée en trait plein.

Mesurons sur cette courbe les quantités de lumière jaune nécessaire pour obtenir les valeurs de l'acuité visuelle 0,47, 0,42, etc., auxquelles correspondent nos diverses séries de mesures sur le spectre (Tableau III), nous trouverons :

Intensités lumineuses.	Acuités visuelles.
500	0,47
267	0,42
100	0,33
48	0,26
33	0,22

Remarquons que les coefficients d'égale acuité étant indépendants de l'acuité visuelle, pour toute la région du spectre comprise entre l'extrême rouge et la longueur d'onde $0^{\mu},507$, la courbe que nous avons dessinée représente le phénomène en même temps pour toutes ces radiations, et entre autres pour la radiation la plus intense du spectre.

II. *Méthode de calcul pour les radiations bleues et violettes.* — Pour obtenir pour l'une quelconque des radiations plus réfrangibles que le vert la relation entre l'acuité visuelle et l'intensité lumineuse, il nous suffira de combiner les nombres que nous venons de trouver pour les radiations jaunes avec les valeurs des coefficients d'égale acuité, inscrites au Tableau III.

Si nous considérons par exemple la radiation de longueur d'onde $\lambda = 0^{\mu},458$, nous pourrons dresser le Tableau suivant :

Acuités.	Coefficients d'égale acuité.	Quantités de lumière.
$V = 0,42$	$C = 1110$	$q = 267$
$V = 0,33$	$C = 543$	$q = 100$
$V = 0,26$	$C = 251$	$q = 48$
$V = 0,22$	$C = 221$	$q = 33$

Dans la troisième colonne de ce Tableau figurent les quantités de lumière jaune, précédemment calculées, nécessaires pour obtenir les acuités visuelles inscrites dans la première colonne verticale du même Tableau.

D'après la définition même dés coefficients d'égale acuité, si, pour obtenir l'acuité V dans le jaune (région du maximum), il nous a fallu faire tomber sur la fente du spectroscope une quantité de lumière blanche égale à q, pour obtenir cette même acuité visuelle V dans la région considérée ($\lambda = 0^{\mu},458$), il nous a fallu employer une quantité de lumière blanche C fois plus forte, c'est-à-dire Cq. On pourra, en effectuant le calcul pour chacune des valeurs employées de l'acuité visuelle, dresser le Tableau suivant :

Acuités visuelles.	Quantités de lumière bleue ($\lambda = 0,458$).	
$V = 0,42$.....	$Cq = 296370$	$q' = 548$
$V = 0,33$.....	$Cq = 54300$	$q' = 100$
$V = 0,26$.....	$Cq = 12048$	$q' = 22$
$V = 0,22$.....	$Cq = 7293$	$q' = 13,4$

Si nous représentons par 100 la quantité de lumière bleue nécessaire pour obtenir l'acuité visuelle 0,33, nous obtenons les nombres inscrits dans la troisième colonne de ce Tableau, nombres que l'on déduit immédiatement de ceux qui sont inscrits dans la deuxième colonne de ce même Tableau.

III. *Résultats obtenus.* — En effectuant pour chacune des radiations simples étudiées les mêmes calculs, nous pourrons dresser le Tableau suivant :

Tableau V.

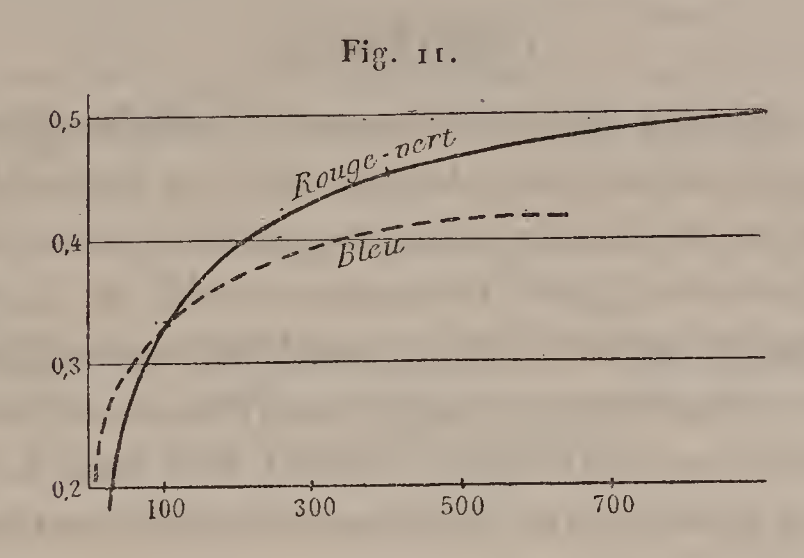
Relation entre l'acuité visuelle et l'intensité lumineuse objective, pour chacune des radiations simples étudiées.

V.	Intensités. $\lambda \geqq 0^{\mu},507$.	$\lambda = 0^{\mu},497$.	$\lambda = 0^{\mu},458$.	$\lambda = 0^{\mu},442$.	$\lambda = 0^{\mu},428$.
0,47...	500	818	»	»	»
0,42...	267	371	548	651	»
0,33...	100	100	100	100	100
0,26...	48	38	22	21	18
0,22...	33	23	13	12	10

De l'examen des nombres inscrits dans ce Tableau ressort la loi suivante : *L'acuité visuelle croît plus lentement et décroît plus lentement pour le bleu que pour les radiations moins réfrangibles, pour une même variation de l'intensité lumineuse objective, et cette différence est d'autant plus accentuée que l'on considère une radiation plus réfrangible à partir du vert.*

Cette même loi ressort encore plus nettement de l'examen des courbes dessinées ci-dessous. Pour tracer ces courbes, on a pris pour abscisses les intensités lumineuses objectives et pour ordonnées les acuités visuelles. La courbe dessinée

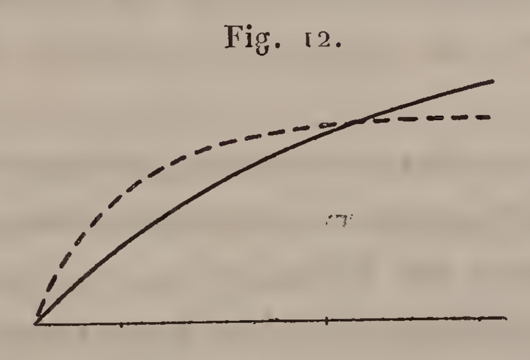
Fig. 11.



en trait plein correspond aux radiations rouges, jaunes, vertes; la courbe en traits discontinus, à la radiation de longueur d'onde $\lambda = 0^{\mu}, 442$.

On ne peut qu'être frappé de l'identité de forme de ces deux courbes avec celles qui figurent dans l'*Optique physiologique* de Helmholtz ([1]), que nous reproduisons ici

Fig. 12.



(*fig.* 12) et qui représenteraient d'après lui comment varie, pour le jaune et pour le bleu, l'intensité de la sensation, avec l'intensité objective de la lumière ([2]). D'ail-

---

([1]) Page 319 (page 422 de la traduction).

([2]) Dans un travail récent (*Pflüger's Archiv für gesammte Physiologie*, Bd. XIV, p. 189; 1881), Dobrowolsky s'est proposé de contrôler et de corriger en quelques points les courbes de Helmholtz. Nous nous contenterons actuellement de signaler ce travail, sur lequel nous aurons l'occasion de revenir dans un autre Mémoire.

leurs la loi que nous venons de donner présente une analogie complète avec l'énoncé du phénomène de Purkinje, que nous avons donné dans un précédent Chapitre (Chap. I).

CONCLUSION.

Nous pouvons résumer comme il suit les principaux résultats que nous avons obtenus dans ces recherches :

I. Nous avons introduit deux expressions nouvelles, celle de *coefficients d'égale intensité* et celle de *coefficients d'égale acuité visuelle*. L'étude et la détermination de ces coefficients ne présentent aucune des difficultés signalées par Helmholtz et qui empêchent souvent tout essai de comparaison, au point de vue de leurs intensités, de sources de différentes couleurs.

II. Nous avons déterminé, pour un observateur non daltonien, pour diverses valeurs de l'acuité visuelle et pour quatorze régions bien définies, réparties sur toute l'étendue du spectre solaire jusqu'en G, les valeurs des coefficients d'égale acuité. Tous ces nombres ont été transformés, par une méthode générale de calcul, en ceux que l'on aurait trouvés en opérant directement sur un spectre normal.

III. La discussion des résultats numériques obtenus nous a permis d'établir, pour la première fois, pensons-nous, que le phénomène de Purkinje ne se produit pas, du moins d'une manière appréciable, pour toutes les radiations moins réfrangibles que celle de longueur d'onde $\lambda = 0^{\mu},507$.

IV. Nous appuyant sur cette loi, nous avons montré qu'entre ces limites il est permis de comparer entre elles, au point de vue de leurs intensités, les diverses radiations simples du spectre et nous avons pu construire, entre ces limites, la courbe figurative de la distribution de la lumière dans le spectre.

V. La discussion complète des résultats obtenus, soit

pour ces radiations, soit pour celles qui produisent sur l'œil la sensation d'un bleu plus ou moins pur jusqu'à l'indigo, nous a permis d'obtenir pour chacune d'elles la relation qui existe entre l'acuité visuelle et l'intensité. Nous avons été amenés de la sorte à énoncer sous une forme nouvelle le phénomène découvert par Purkinje et à en tracer point par point les courbes figuratives.

MÉMOIRE SUR L'HYDROCELLULOSE ET SES DÉRIVÉS;

Par M. AIMÉ GIRARD.

I. — Définition de l'hydrocellulose.

Les matières cellulosiques subissent souvent, et dans des circonstances variées, une modification remarquable de leur état physique; leur souplesse, leur élasticité naturelles disparaissent et on les voit devenir cassantes d'abord, puis friables à ce point qu'on les peut aisément réduire en poussière.

Les travaux industriels nous offrent des exemples nombreux de cette transformation. C'est ainsi que, du fait d'un blanchiment mal conduit, on voit quelquefois les tissus de toile et de coton, les papiers et les produits analogues perdre toute leur solidité; c'est ainsi que les papiers parcheminés fabriqués dans de mauvaises conditions se montrent secs et cassants ; c'est ainsi encore que l'on voit le fabricant de draps transformer, au moyen des acides, les débris végétaux dont ses laines sont mélangées en matières friables, faciles à détacher par le choc, etc. Des faits analogues se produisent au cours des travaux domestiques : la fragilité qu'acquiert rapidement, surtout dans les grandes villes, le linge soumis à des blanchissages

répétés, constitue peut-être l'exemple le plus frappant de cette modification de la matière cellulosique. Quelquefois même, et sans que l'influence d'aucun agent chimique apparaisse tout d'abord, elle semble se produire spontanément : c'est ainsi qu'à l'intérieur des appartements on voit souvent les tentures de nature végétale, les rideaux des fenêtres surtout, perdre leur solidité naturelle au point de se rompre sous le moindre effort.

Cette modification de la matière cellulosique est bien connue des chimistes, comme aussi des ouvriers que leur profession oblige au maniement des acides, et chacun d'eux sait avec quelle facilité dans le laboratoire ou dans l'usine les tissus végétaux : vêtements, papiers, etc., deviennent, du fait de leur contact avec ces acides, faciles à réduire en poussière.

Les faits de cette nature ont été depuis longtemps signalés, mais la diversité des circonstances dans lesquelles ils se produisent n'a permis jusqu'ici ni de reconnaître le phénomène chimique qui les détermine, ni de préciser la nature du produit nouveau qui en résulte.

En certains cas, à la vérité, l'influence des acides y apparaît avec évidence. Dès 1846 ([1]), M. Dumas a donné de cette influence une démonstration saisissante, en déterminant au milieu de tissus humides et chauffés à 40° la production de l'acide sulfurique par l'oxydation de l'hydrogène sulfuré, et en expliquant ainsi la transformation rapide en une matière friable des rideaux de toile qui, dans les piscines des bains d'Aix (en Savoie), servaient alors à isoler les malades. D'autres savants, et en grand nombre, Persoz ([2]), Payen ([3]), M. Béchamp ([4]), M. Blon-

---

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XXIII, p. 774.

([2]) *Traité de l'impression des tissus,* t. I, p. 309.

([3]) *Mémoires des savants étrangers,* t. VIII et IX.

([4]) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XLVIII.

deau ([1]), Calvert ([2]), etc., ont d'autre part, et à diverses reprises, appelé l'attention sur les modifications d'état physique que font subir aux matières cellulosiques les acides libres et même les sels à réaction acide.

Mais ce n'est pas toujours à l'action des acides que les transformations de la cellulose semblent *a priori* devoir être attribuées. Il en est ainsi notamment dans le cas où l'altération de la matière résulte des opérations de blanchiment ou de blanchissage qu'elle a subie; il en est ainsi encore dans le cas où cette altération semble se produire spontanément au milieu de l'atmosphère; l'emploi des chlorures décolorants dans le premier cas, la présence de l'oxygène atmosphérique dans le second semblent alors placer le chimiste en face de phénomènes d'un autre ordre que ceux qui résultent de l'action directe des acides.

L'importance que cette transformation de la cellulose en un produit friable a prise de nos jours, tant au point de vue des applications utiles que l'industrie en peut faire que des inconvénients résultant de sa production accidentelle, m'a fait penser qu'il serait intéressant d'en reprendre l'étude, de rechercher les causes qui la déterminent et d'établir la nature, la composition et les propriétés des produits qu'elle fournit.

J'ai pu ainsi démontrer ([3]) d'une part que, quelles que soient les circonstances dans lesquelles la matière cellulosique se transforme en un produit friable, c'est à une cause unique que cette transformation doit être attribuée; d'une autre, que le composé friable formé dans ces circonstances est toujours le même.

Sous l'influence des acides minéraux et même végétaux,

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVIII.
([2]) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XXIX, p. 208.
([3]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXI, p. 1105, et t. LXXXVIII, p. 1322.

tantôt étendus, tantôt concentrés, dans des conditions variables de température et de temps, la cellulose $C^{12}H^{10}O^{10}$, avant de se saccharifier, avant même que de prendre l'état de cellulose soluble, qu'a sommairement indiqué M. Béchamp [1], se transforme par hydratation en un composé nouveau $C^{12}H^{11}O^{11}$, que j'ai désigné sous le nom d'*hydrocellulose*, auquel appartiennent certaines propriétés spécifiques nettement déterminées, dont la première est une friabilité absolue, et qui, possédant en outre un grand nombre des propriétés de la cellulose normale, peut notamment, comme elle, se transformer en produits nitrés détonants ou pyroxyles, dans lesquels cette même friabilité persiste [2].

Je me propose dans ce Mémoire d'examiner d'abord les procédés variés à l'aide desquels la cellulose peut être intentionnellement transformée en hydrocellulose; de fixer ensuite la composition et d'établir les propriétés de ce composé, d'étudier les dérivés nitrés qu'il fournit, et enfin de passer en revue les circonstances diverses dans lesquelles il prend spontanément naissance.

II. — Préparation de l'hydrocellulose.

Les procédés à l'aide desquels la transformation de la cellulose en hydrocellulose peut être réalisée sont extrêmement nombreux; ils sont tels, d'ailleurs, qu'en faisant varier les conditions il est loisible soit au chimiste, soit au manufacturier, de rendre cette transformation ou partielle ou totale, et d'obtenir par conséquent des produits de friabilité variable et susceptibles d'applications diverses.

Tous ces procédés reposent sur l'action des acides qui, suivant leur énergie, suivant leur état de concentration, suivant le temps pendant lequel le contact avec la matière

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVIII.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIX.

se prolonge, suivant enfin la température à laquelle a lieu ce contact, déterminent une hydratation de la matière plus ou moins rapide et plus ou moins complète.

Si variés que soient ces procédés, on peut cependant les grouper en trois classes principales et considérer successivement : ceux qui comprennent l'immersion de la matière cellulosique dans un acide énergique et concentré; ceux qui comprennent l'exposition de cette matière aux vapeurs d'acides hydratés ; ceux enfin qui, reposant sur l'emploi de solutions acides faibles ou d'acides peu énergiques, exigent en outre ou bien un contact prolongé ou bien l'appel à une température supérieure à la température ordinaire.

Toutes les matières cellulosiques, lorsqu'elles ont été amenées à l'état de pureté, se modifient de la même manière dans ces circonstances. Les plus diverses parmi ces matières ont été expérimentées : le coton, le lin, le chanvre, le jute, le papier, le bois, la moelle de sureau, la noix de phytéléphas, etc., et toujours je les ai vues, une fois amenées à l'état de cellulose pure, se comporter de la même façon.

Néanmoins, et pour la commodité de mes recherches, j'ai dû, parmi ces matières, en choisir une dont le maniement fût particulièrement facile, et celle qui m'a semblé présenter à cet égard les plus grands avantages a été la cellulose de coton, prise soit à l'état de touffes, soit à l'état de tissus ; c'est à l'aide de cette matière cellulosique qu'ont été exécutées pour la plus grande partie les expériences relatées dans ce Mémoire.

Préparation de l'hydrocellulose par immersion dans les acides concentrés. — Les acides minéraux seuls ont la propriété de transformer par simple immersion la cellulose en hydrocellulose; c'est avec l'acide sulfurique que la transformation peut être le plus aisément réalisée; avec les acides chlorhydrique et nitrique, elle peut être

également obtenue; avec l'acide phosphorique, la production est plus difficile; avec les acides organiques, elle ne se produit pas dans ces circonstances.

Si l'on emploie l'acide sulfurique, la concentration en doit être soigneusement déterminée; à 52°, 50° même, cet acide transforme rapidement le coton en une masse gélatineuse qu'il dissout presque aussitôt. C'est à la concentration correspondant à 45° B. (D = 1,453) qu'il convient d'en faire usage. Immergées dans cet acide à la température de 15°, les fibres de coton préalablement purifiées se gonflent rapidement; après une heure de contact, elles paraissent au microscope complètement détendues et dilatées. Cependant, et ce point est important à noter, elles ne sont pas encore transformées en hydrocellulose, et c'est au bout de douze heures d'immersion seulement qu'on les trouve, dans le bain même, cassantes et friables. La continuité de leur forme subsiste encore cependant, et si l'on opère avec précaution, en employant par exemple une capsule en porcelaine percée de trous, on peut les enlever de la solution acide et les laver complètement sous un courant d'eau sans les briser. Abandonnée alors à la température ordinaire, la matière se dessèche peu à peu et se présente avec l'aspect curieux d'une touffe cotonneuse qui, au contact des doigts, se réduit immédiatement en une poussière d'une ténuité extrême.

L'acide chlorhydrique se comporte de la même façon que l'acide sulfurique. Pris en l'état où le commerce le fournit d'habitude, à 21° B., il transforme en vingt-quatre heures le coton en hydrocellulose friable; mais, si sa concentration dépasse ce point, si, chargé d'acide en excès, il marque 22° ou 23°, son action devient de tout point comparable à celle de l'acide sulfurique à 52°, il transforme le coton en un magma gommeux. A concentration moindre, à 8° par exemple, il n'exerce pas d'action immédiatement

appréciable. Les acides iodhydrique, bromhydrique, fluorhydrique pris à l'état d'hydrates liquides se comportent de même.

L'acide nitrique peut également rendre la cellulose friable par simple immersion; mais, dans ce cas, plus encore que dans les précédents, la concentration de l'acide doit être déterminée avec précision; la transformation, d'ailleurs, s'accompagne toujours d'un commencement de nitrification. En expérimentant sur des acides de concentration croissante de 5° en 5° d'abord, de 10° en 10° ensuite, j'ai reconnu qu'avec les acides marquant de 5° à 30° B. le coton immergé pendant vingt-quatre heures ne subit aucune altération dans sa ténacité. A la suite d'une immersion dans l'acide à 38° B., cette ténacité subsiste encore, mais déjà le coton soumis à l'action du perchlorure de fer indique un commencement de nitrification. C'est seulement au contact de l'acide à 40° B. que la ténacité commence à diminuer; à 41°,5, l'effet est plus marqué; à 43°, la transformation en produit friable est complète; mais ce produit friable n'est pas de l'hydrocellulose pure : c'est un mélange d'hydrocellulose et de cellulose nitrée. Au delà de ce degré de concentration, les résultats de l'immersion deviennent absolument différents; plongé dans l'acide à 45°, le coton se modifie rapidement, il est vrai, mais sans perdre sa solidité, l'hydrocellulose ne se forme plus : c'est le produit nitré qui prend directement naissance. Du reste, soit que l'on emploie cet acide, soit que l'on recoure à un acide plus concentré encore, le contact ne doit pas être prolongé, car bientôt le produit formé se transforme en une masse gommeuse, pour se dissoudre ensuite.

L'acide phosphorique exerce sur la cellulose une action beaucoup moins marquée; immergé dans l'acide sirupeux le coton ne subit qu'une modification peu sensible.

Quant aux acides végétaux, dont l'action, en d'autres circonstances, est à considérer, ils n'exercent à froid et

par simple immersion aucune action sur la matière cellulosique.

Préparation de l'hydrocellulose par l'action des acides gazeux et hydratés. — C'est encore aux acides minéraux seulement qu'appartient la propriété d'agir, à l'état de gaz froids et humides, sur la cellulose, pour la transformer en hydrocellulose friable ; quelques-uns même, parmi ces acides, ne jouissent pas de cette propriété ; tel est, par exemple, l'acide sulfureux, tel est l'acide sulfhydrique dont l'action ne devient sensible que quand, au contact même de la matière, ils se sont, sous l'influence de l'oxygène, transformés en acide sulfurique.

L'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur la cellulose est surtout remarquable par sa simplicité et par sa promptitude; elle permet, en outre, d'établir avec netteté la nature du phénomène chimique sur lequel repose la production de l'hydrocellulose.

Je n'insisterai pas sur les dispositions de détail que l'opérateur peut adopter dans le but de soumettre la cellulose à l'action de l'acide chlorhydrique gazeux et humide. Celle à laquelle j'ai eu recours le plus souvent consiste à placer dans une vaste cloche à douille une masse de coton en touffes, à luter cette cloche sur une glace, à faire pénétrer au sommet un tube vertical descendant jusqu'à la partie inférieure, y amenant de l'acide chlorhydrique gazeux en l'état d'humidité normale où la préparation le fournit, et à évacuer enfin l'excès de gaz non absorbé par le coton, au moyen d'un second tube court et fixé dans le bouchon même dont la douille est garnie.

Dans ces conditions, et en faisant passer lentement le courant gazeux, on voit, en moins d'une heure quelquefois, des masses considérables de coton se transformer sur place, et sans changer d'aspect ; on en produit d'une friabilité absolue.

En modifiant légèrement la disposition précédente, en substituant au gaz chlorhydrique froid du gaz acide chlorhydrique chaud et humide, celui, par exemple, que fournit le chauffage de l'acide à 21° du commerce, on peut rendre la transformation de la cellulose tellement rapide qu'il devient facile d'en faire en quelques minutes la démonstration expérimentale. Si, par exemple, après avoir placé dans un ballon de l'acide chlorhydrique fumant et avoir fixé dans le bouchon dont ce ballon est formé une allonge de verre, on remplit celle-ci de coton soit en touffes, soit en tissu; et si, dans ces conditions, on chauffe légèrement le liquide, quelques minutes suffisent à déterminer et à rendre complète la transformation du coton en hydrocellulose friable sous l'influence du gaz humide et chaud par lequel l'allonge est traversée.

L'action si vive que l'acide chlorhydrique gazeux exerce sur la cellulose m'a permis d'établir avec netteté la nature du phénomène duquel résulte la production de l'hydrocellulose, et de démontrer d'une manière péremptoire le fait de l'hydratation de la cellulose en cette circonstance; j'ai pu en effet, comme je le montrerai dans le prochain paragraphe, en isolant le gaz acide chlorhydrique de la vapeur d'eau qui d'habitude l'accompagne, reconnaître qu'avec le gaz sec aucune modification de la cellulose ne se produit, et que le concours simultané d'un acide et de l'eau est indispensable à la production du phénomène.

A côté de l'acide chlorhydrique, il convient de placer, sous le rapport de l'énergie de l'action qu'ils exercent à l'état gazeux, les acides iodhydrique et bromhydrique; employés dans les mêmes circonstances que celui-ci, ils se comportent l'un et l'autre de la même façon.

La production de l'hydrocellulose par l'acide iodhydrique gazeux donne lieu, d'ailleurs, à un phénomène remarquable que je dois dès à présent signaler. Soumis à l'action de ce gaz, le coton se transforme d'abord sans se

colorer, mais bientôt, par suite du dépôt dans la masse fibreuse d'une certaine quantité d'iode, on voit cette masse jaunir pour enfin devenir d'un brun foncé. Si on la lave alors à l'eau, la coloration brune disparaît peu à peu et fait place à une coloration d'un bleu magnifique, tout à fait comparable à celle de l'iodure d'amidon. Cette coloration est fugace, un excès d'eau la fait disparaître, mais une nouvelle quantité d'iode lui rend toute son intensité. Si de même on lave à l'alcool l'hydrocellulose formée par l'action de l'acide iodhydrique gazeux, on la voit se décolorer; mais, après cette décoloration, elle conserve la propriété de se teindre en bleu au contact des solutions aqueuses d'iode. Je n'insiste pas sur ces faits pour le moment, je reviendrai sur leur étude lorsque, dans le prochain paragraphe, je ferai connaître les propriétés de l'hydrocellulose en les comparant à celles de la cellulose normale.

L'acide fluorhydrique gazeux transforme aisément la cellulose même à froid : il suffit de placer une touffe de coton au-dessus d'une solution de cet acide pour le reconnaître bientôt.

Dans les mêmes circonstances l'acide nitrique, l'acide sulfurique lui-même, malgré sa faible tension de vapeur à la température ordinaire, peuvent, en des temps variables, déterminer une transformation semblable.

Et parmi les acides minéraux gazeux ou aisément volatils, je n'en ai trouvé que trois, en réalité, qui semblent par eux-mêmes incapables de déterminer la transformation de la cellulose en composé friable : ce sont l'acide carbonique, l'acide sulfureux et l'hydrogène sulfuré. Pris à l'état de pureté, soit à chaud, soit à froid, aucun de ces trois gaz n'exerce sur la cellulose une action sensible; les deux derniers, cependant, peuvent, du fait de leur présence, en déterminer l'altération. Placé dans une atmosphère oxygénée, humide et tiède, le coton imprégné

soit d'acide sulfureux, soit d'acide sulfhydrique, perd en peu de temps sa ténacité, mais ce n'est pas d'une action propre des acides employés que le phénomène résulte dans ce cas, c'est de leur transformation en acide sulfurique. M. Dumas l'a démontré dès 1846 pour l'hydrogène sulfuré; je l'ai vérifié expérimentalement pour l'acide sulfureux.

Quant aux acides organiques volatils : formique, acétique, etc., aucun d'eux ne m'a paru capable de déterminer, par l'action de sa vapeur directe, la transformation de la cellulose. Il en est autrement, je le montrerai bientôt, lorsque l'action de ces vapeurs s'exerce en vase fermé.

Préparation de l'hydrocellulose au moyen des acides étendus et des acides faibles. — Aux procédés que j'ai fait connaître dans les deux paragraphes précédents pour la préparation de l'hydrocellulose, et qui tous reposent sur l'emploi abondant d'agents énergiques, il est aisé, et il est souvent préférable de substituer des procédés qui, au contraire, n'exigent qu'une très faible proportion de réactifs. A l'action de ces réactifs il suffit, pour obtenir ce résultat, d'adjoindre soit l'action du temps, soit l'action de la chaleur.

C'est en se plaçant dans la première de ces conditions, c'est en opérant à froid que l'on obtient les produits les plus parfaits, mais la transformation de la cellulose, dans ce cas, n'exige pas moins de deux ou trois mois lorsque la proportion d'acide employée est très faible, pas moins de quelques semaines lorsqu'elle est plus importante.

Si, par exemple, on emploie des solutions étendues d'acides sulfurique, chlorhydrique, nitrique, phosphorique, etc., on peut abaisser jusqu'à 1 pour 100 la teneur en acide de ces solutions. Immergée dans le liquide pendant quelques minutes jusqu'à ce qu'elle en soit bien imprégnée, essorée aussi complètement que possible, la matière cellu-

losique : coton en touffes, tissu, papier, etc., ne contient plus alors dans sa masse que $\frac{3}{1000}$ à $\frac{4}{1000}$ d'acide réel, et, malgré cette faible proportion, il suffit, après l'avoir laissé sécher à l'air libre, à la température ambiante, de l'abandonner à elle-même pour, au bout de deux ou trois mois, la retrouver toute friable.

Si l'on opère avec des solutions plus riches contenant, par exemple, 3 à 4 pour 100 des mêmes acides, la matière essorée contient environ 1 pour 100 de son poids d'acide réel, et sa transformation en devient plus rapide. Desséchée à l'air libre, à la température ambiante, elle devient friable en moins d'un mois.

Mais si, au lieu d'abandonner ainsi la matière imprégnée d'une quantité faible d'acide à la température ordinaire, on la soumet à une légère chaleur, si on la chauffe à 60° ou 70°, la transformation se produit avec une grande rapidité, et quelques heures suffisent à la parfaire.

De tous les procédés auxquels on peut recourir pour obtenir l'hydrocellulose, ceux qui reposent sur l'emploi des acides étendus et de la chaleur sont certainement ceux qui, pour le praticien, ont la plus grande valeur. C'est à ces procédés notamment qu'il convient de recourir lorsque l'on veut obtenir l'hydrocellulose destinée à la fabrication des pyroxyles friables.

La proportion d'acide nécessaire à la transformation de la cellulose en composé friable peut du reste être abaissée à des chiffres plus bas encore que ceux que j'indiquais tout à l'heure, lorsque, à l'action de ces acides, on adjoint l'action d'une chaleur modérée. Imprégnée d'une solution à 1 pour 100 d'acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, etc., essoré, puis chauffé pendant quelques heures à 60° ou 70°, le coton soit en touffes, soit en tissu, devient entièrement friable; avec des acides à $\frac{2}{1000}$, la friabilité est

presque complète; avec des acides à $\frac{1}{1000}$, elle est déjà très sensible.

Cette action progressivement décroissante de liquides de moins en moins riches en agent acide est importante à considérer au point de vue pratique : elle permet, en effet, en suivant un procédé unique, d'obtenir des produits d'une friabilité variable et par conséquent appropriés à des applications différentes.

Le chauffage des matières cellulosiques imprégnées de faibles quantités d'acide peut alors avoir lieu simplement en vase ouvert, dans des étuves de forme quelconque, mais j'ai, dans ces derniers temps, trouvé un grand avantage à l'exécuter sur des matières préalablement enfermées en vase clos, de manière à créer dans le vase où elles sont déposées une atmosphère humide et acide à la fois.

En effet, le chauffage de la matière cellulosique, imprégnée d'une quantité d'acide faible, en vase ouvert, présente certains inconvénients : quelquefois une partie de l'acide est entraînée avec la vapeur d'eau et la transformation est incomplète ; d'autres fois des pelotes se forment, dans lesquelles la solution acide s'accumule, et, en présence de l'excès de réactif, on voit l'hydrocellulose aisément altérable, comme je le montrerai bientôt, se colorer en quelques parties et même subir un commencement de carbonisation.

Pour obvier à ces inconvénients et donner au mode de préparation, dont je m'occupe en ce moment, la régularité qui, seule, peut lui assurer entrée dans le domaine de l'application, j'ai abandonné complètement ce procédé et je lui ai substitué le procédé du chauffage en vase clos. L'opération est alors conduite de la manière suivante :

La matière cellulosique est d'abord plongée dans le bain acide. Tous les acides minéraux : sulfurique, chlorhy-

drique, iodhydrique, bromhydrique, fluorhydrique, nitrique, phosphorique, etc., conviennent parfaitement. La richesse du bain en acide peut varier dans les plus larges limites; si l'on veut obtenir une action prompte et complète, il convient de l'élever jusqu'à 3 pour 100, mais, même à des titres inférieurs, en prolongeant le temps de chauffe, l'effet cherché peut être réalisé.

Retirée du bain après quelques minutes d'immersion et lorsqu'elle est bien imprégnée de liquide, la matière cellulosique : coton, toile, papier, etc., est placée dans un linge que l'on tord fortement et, par cet essorage, débarrassée de la plus grande partie de la solution, dont elle ne retient plus que 35 à 40 pour 100 de son propre poids. Au cas où l'opération aurait lieu sur une grande échelle, l'emploi des essoreuses centrifuges, l'emploi des presses permettraient aisément d'atteindre ce résultat, et même un résultat meilleur.

Cela fait, la matière cellulosique est divisée aussi complètement que possible; et, en cet état de division, abandonnée à l'air, à la dessiccation spontanée, jusqu'à ce que, au bout de quelques heures, elle soit arrivée à l'état hygrométrique normal et ne renferme plus que quelques centièmes d'humidité.

En cet état, elle est introduite dans un vase de grès, de verre, de tôle émaillée ou de toute autre matière inattaquable par les acides; puis le vase fermé est logé dans une étuve dont la capacité intérieure est portée à une température variable suivant le temps pendant lequel on entend prolonger le chauffage.

Si le bain acide a été employé à la richesse de 3 pour 100, huit ou dix heures de chauffe à 35°-40° suffisent amplement à déterminer la transformation complète de la cellulose; à 70°, trois heures au plus sont nécessaires pour obtenir le même résultat, mais il serait imprudent d'élever la température au delà de ce point : à 80°, à 100° à for-

tiori, l'hydrocellulose se colore aisément et rapidement en présence des acides.

Quoi qu'il en soit, du vase où la cellulose acidulée a été enfermée, on retire, au bout du temps qui vient d'être indiqué, une matière toujours blanche, qui ne s'est colorée en aucune de ses parties, qui a conservé la forme du coton, du tissu ou du papier générateur, mais qui, sous le plus léger froissement, se réduit en une fine poussière d'hydrocellulose.

Action des acides organiques sur la cellulose. — Calvert a le premier ([1]) appelé l'attention sur la perte de solidité que les matières cellulosiques, et notamment les fibres du coton, peuvent éprouver du fait de l'action simultanée de certains acides organiques et de la chaleur. Il a montré que des tissus, imprégnés de solutions à 2° et 4° B. d'acides oxalique, tartrique et citrique, subissent, sous l'action de la vapeur portée à 126°, un commencement de désagrégation. L'importance de cette observation est considérable au point de vue de la teinture et de l'impression des tissus.

J'ai repris ces expériences, et j'ai reconnu qu'en effet beaucoup d'acides organiques, même à une température inférieure à 126°, à la température de 100° par exemple, peuvent déterminer la transformation, du moins partielle, de la cellulose souple et fibreuse en hydrocellulose cassante et friable.

Des touffes de coton ont été immergées dans des solutions à 5 pour 100 d'acides oxalique, tartrique et citrique, plusieurs fois recristallisés et absolument exempts d'acides minéraux; desséchées à l'air libre à la température ordinaire, puis chauffées vers 100° en vase clos, ces touffes

---

([1]) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse,* t. XXIX, p. 208; 1858-1859.

de coton ont toutes acquis une friabilité marquée; avec l'acide oxalique, la transformation est complète et même s'accompagne d'un commencement de coloration; avec l'acide tartrique, elle est moins marquée; avec l'acide citrique, elle l'est moins encore.

Certains acides organiques volatils peuvent même, dans des conditions spéciales, agir sur les matières cellulosiques et leur faire perdre une partie de leur solidité. Il en est ainsi notamment de l'acide formique et de l'acide acétique. Il suffit, pour le constater, d'introduire dans un ballon quelques gouttes de l'un de ces acides, de manière à remplir celui-ci d'une atmosphère acide et humide à la fois, d'y placer une touffe de coton, de sceller le ballon et de le chauffer vingt-quatre heures dans une étuve à 110° pour retrouver la matière végétale entièrement transformée; tout à fait friable dans le cas où l'on a opéré avec l'acide formique, l'hydrocellulose se montre alors, et par suite d'un commencement d'altération, fortement colorée en brun; modifiée moins profondément dans le cas où l'on a opéré avec l'acide acétique, la matière se montre cependant déjà cassante et légèrement colorée.

Action sur la cellulose des sels à réaction acide ou qui abandonnent aisément une partie de leur acide. — L'action qu'exercent sur les matières cellulosiques les sels à réaction acide ou les sels qui abandonnent aisément une partie de l'acide qu'ils contiennent est de tout point comparable à l'action des acides eux-mêmes.

Dès 1846, dans son *Traité de l'impression des tissus*, Persoz a brièvement appelé l'attention des praticiens sur ce sujet; depuis, et à l'occasion de débats industriels importants, MM. Barral et Salvetat [1] ont entrepris l'étude de l'action qu'exercent un grand nombre de sels sur les

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIX, p. 120.

matières végétales. Les essais qu'ils ont entrepris les ont conduits à reconnaître que, pour certains sels, cette action était nulle; que, pour d'autres, elle était considérable.

C'est ainsi qu'ils ont constaté qu'imprégnés de solutions de chlorures d'aluminium, de fer, de zinc, de cuivre, d'étain, d'azotates de magnésie, de fer, de cuivre, de sulfate d'alumine, de phosphate acide de chaux, etc., et chauffés à 140°, la cellulose et le ligneux se désorganisent, et dans la plupart des cas se charbonnent; qu'imprégnés, au contraire, de solutions de chlorures alcalins, de nitrates d'ammoniaque, de soude, de mercure, de plomb, de sulfates de cuivre, d'ammoniaque, de fer, de chaux, d'alun, etc., etc., les mêmes matières ne subissent aucune altération.

La théorie par laquelle MM. Barral et Salvetat ont cherché à expliquer ces faits repose sur cette hypothèse : que tous les sels actifs sont, comme les acides eux-mêmes, des corps très avides d'eau et que, par suite de cette avidité, ils déterminent la combinaison d'une partie de l'hydrogène et de l'oxygène que la matière organique contient, d'où résulte une destruction de la fibre végétale et une mise en liberté de charbon.

Cette interprétation théorique des phénomènes observés ne me paraît pas acceptable. Opérant à une température relativement élevée, à 140°, MM. Barral et Salvetat ont vu, dans nombre de cas, la matière végétale mise en œuvre se charbonner, et, à cette carbonisation, dont l'importance est en réalité secondaire, ils ont, à tort suivant moi, accordé l'importance principale.

C'est, en réalité, à la transformation totale ou partielle de la cellulose souple et élastique en hydrocellulose cassante et friable que sont dus les faits observés par MM. Barral et Salvetat, et c'est à l'influence des acides que les sels employés contenaient à l'état libre ou qu'ils pouvaient mettre en liberté, qu'il les faut attribuer. La carbonisation de l'hydrocellulose ainsi formée n'est qu'un phéno-

mène de second ordre consécutif au premier, c'est-à-dire à la transformation de la cellulose en composé friable et résultant de la température à laquelle la matière a été soumise.

Cette manière d'interpréter les faits est aisée à justifier. C'est chose facile, en effet, en employant la plupart des sels placés dans la première catégorie, que de rendre la cellulose friable ou tout au moins très cassante, sans qu'aucune coloration de la matière, aucune mise en liberté de charbon, par conséquent, se produise.

Imprégné d'une solution de perchlorure de fer, par exemple, et chauffé à 80° seulement pendant vingt-quatre heures, le coton, débarrassé ensuite par l'acide acétique de l'oxyde de fer dont sa surface est recouverte, laisse un produit d'une blancheur absolue et d'une friabilité presque parfaite : le chlorure d'aluminium, le chlorure de magnésium, le chlorure de zinc, les nitrates de zinc, de fer, de cuivre, le sulfate d'alumine rendent de même, et dans des conditions de temps et de température variables, la cellulose friable ou cassante à des degrés divers, sans qu'aucune coloration de la matière se produise.

Ce n'est donc point d'une déshydratation et d'une carbonisation concomitante que résulte la transformation de la cellulose sous l'influence des sels précités.

La cause véritable de ces curieux phénomènes réside dans l'action transformatrice des petites quantités d'acide libre que ces sels contiennent ou qu'ils peuvent abandonner au contact de la matière végétale, surtout sous l'influence de la chaleur.

J'ai eu, il y a quelques années, l'occasion de donner, du fait de la mise en liberté des acides dans ce cas, une démonstration qui me paraît probante ; j'ai réussi, avec de grandes difficultés, à préparer des solutions de chlorure d'aluminium neutre, ou du moins ne modifiant pas à froid la teinture bleue du tournesol. Dans ces solutions, j'ai plongé des feuilles de papier revêtues de cette teinture ;

puis, après les avoir épongées soigneusement, je les ai, bleues encore, soumises entre des doubles de papier à l'action d'un fer chaud; immédiatement, sous l'influence de la chaleur, la teinture de tournesol a viré au rouge. La mise en liberté de l'acide chlorhydrique est évidente dans ce cas, et j'ajoute que le papier, traité de la façon qui vient d'être indiquée, s'est montré presque aussitôt cassant et même friable.

Lorsque, d'ailleurs, on parcourt la liste de tous les sels sous l'influence desquels la matière végétale se transforme et perd sa solidité, on reconnaît aisément que ce sont tous sels acides ou d'une dissociation facile, tous sels qui, par conséquent, apportent toute formée à la matière végétale ou lui délivrent par leur décomposition une certaine quantité d'acide.

Cependant lorsque, d'une part, on considère combien est faible la proportion d'acide que ces sels peuvent apporter à la matière végétale ou mettre en liberté à son contact; lorsque, d'autre part, on sait, comme l'ont établi MM. Barral et Salvetat, que du chauffage, même à 140°, des matières végétales imprégnées de chlorure d'aluminium, de fer, etc., ne résulte aucun dégagement d'acide chlorhydrique gazeux, on peut se trouver conduit à douter de l'exactitude de l'interprétation que je propose.

Mais ces doutes sont faciles à lever; d'une part, en effet, j'ai montré dans les pages précédentes combien sont faibles les quantités d'acide qu'exige la modification de l'état physique de la cellulose : quelques millièmes d'acide chlorhydrique ou sulfurique y suffisent amplement; d'une autre, j'ai établi, au mois de décembre 1875, par une expérience que MM. Barral et Salvetat ont reproduite dans le Mémoire publié par eux aux *Annales de Chimie et de Physique* en septembre 1876 et dont ils ont confirmé l'exactitude, que l'absence du dégagement gazeux d'acide chlorhydrique dans le cas où la matière végétale est chauffée en présence d'un

chlorure aisément décomposable, ne suffit pas à prouver que ce chlorure n'a pas été décomposé et que l'acide chlorhydrique n'a pas été mis en liberté. Dans cette expérience, en effet, j'ai vu une substance végétale (fibres de chanvre) immergée dans une solution d'acide chlorhydrique libre à $\frac{5}{1000}$, essorée, séchée à 45°, puis introduite dans un tube de verre et chauffée à 140° dans un courant d'air continu, retenir par affinité capillaire l'acide chlorhydrique dont je l'avais imprégnée avec une énergie telle qu'une solution de nitrate d'argent, traversée par le gaz sortant de l'appareil, n'a été en aucune façon troublée, tandis que, après chauffage, la matière végétale étant entièrement désorganisée et devenue friable, j'ai pu, dans sa masse même, retrouver tout l'acide chlorhydrique employé.

Les faits que je viens de relater démontrent, je crois, que la théorie de la modification des matières cellulosiques par déshydratation et carbonisation directe, sou sl'influence de l'avidité de certains sels pour l'eau que cette matière peut engendrer, ne doit pas être admise; c'est à l'action directe et personnelle des acides que ces sels apportent ou mettent en liberté au contact de la matière végétale qu'est due la désagrégation de celle-ci. Sous l'influence de ces acides, l'hydrocellulose friable, incolore, se forme tout d'abord, et c'est seulement par une action secondaire, à température relativement élevée, que cette hydrocellulose se carbonise par un procédé commun à toutes les matières végétales.

Action des alcalis concentrés sur les matières cellulosiques. Mercérisation. — Les alcalis caustiques concentrés exercent, on le sait, une action remarquable sur les fibres cellulosiques. Au contact d'une solution de potasse ou de soude marquant 1,40 au densimètre, les tissus végétaux se contractent fortement. Persoz a le premier signalé ce fait en 1846, et M. Mercer, en 1850, en a fait

breveter l'application industrielle à l'art de la teinture. Modifiées par l'action de l'alcali, les fibres végétales, et notamment les fibres de coton, subissent, dans le sens de la longueur, un retrait considérable, tandis que dans le sens opposé elles se gonflent au contraire, prennent une forme cylindrique et augmentent de volume à ce point que le canal central qui les caractérise à l'état normal disparaît presque complètement. Aux fibres ainsi modifiées, et qui du fait de ce gonflement acquièrent une aptitude spéciale à la teinture, on donne communément le nom de *fibres mercérisées*.

Il était intéressant de rechercher s'il existe entre cette modification de la matière cellulosique et la formation de l'hydrocellulose par les acides quelque relation. L'aspect que prennent au microscope les fibres végétales mercérisées offre, en effet, l'analogie la plus grande avec l'aspect que présentent ces mêmes fibres au premier contact des acides; elle est telle qu'entre une fibre traitée par la potasse à 40° B. et une fibre de même nature traitée par l'acide sulfurique, le micrographe ne saurait percevoir aucune différence.

Bien plus, j'ai reconnu ce fait, qui jusqu'ici paraît avoir échappé aux observateurs : que l'état physique des fibres est exactement le même dans l'un et dans l'autre cas, et que, par exemple, celles-ci ont, du fait de leur dilatation par la potasse comme du fait de leur dilatation par les acides, acquis la propriété de bleuir par l'iode. C'est là chose aisée à constater. Si l'on prend des fibres de coton, de lin ou de toute autre matière cellulosique et si, au microscope, on les traite par une dissolution de potasse concentrée, à 40° B. par exemple, on voit cette matière tout d'abord se contracter fortement, pour ensuite, lorsqu'on vient à la laver avec de l'eau, se dilater au contraire et augmenter considérablement de volume. Soumise après ce lavage à l'action d'une solution d'iode dans l'iodure de potassium, la ma-

tière cellulosique se colore en bleu plus ou moins vif, suivant que la dilatation a été plus ou moins énergique. L'effet produit est exactement le même que celui auquel aboutit le traitement de la cellulose par l'acide sulfurique et l'iode employés successivement. Dans un cas comme dans l'autre, d'ailleurs, la coloration est éphémère ; des lavages abondants à l'eau la font disparaître, mais de nouvelles applications d'eau iodée suffisent à la faire reparaître indéfiniment [1].

La constatation de cette analogie première dans la forme et la constitution physique des matières cellulosiques traitées par la potasse concentrée ou les acides m'a conduit à rechercher si, en soumettant ces matières à l'influence des alcalis concentrés, dans des conditions semblables à celles d'où résulte, en présence des acides, la production de l'hydrocellulose, un phénomène identique se produirait. L'expérience m'a démontré qu'il n'en est rien ; mais j'ajoute aussitôt qu'il serait aisé de se faire illusion à ce sujet. Lorsque, en effet, on imprègne une touffe de coton d'une solution à 40° de potasse caustique, et qu'après avoir essoré la matière on la porte à l'étuve pour l'y maintenir quelques heures à 100°, le coton semble, au premier abord, avoir perdu toute sa ténacité ; pris entre les doigts, il se brise avec facilité et paraît, en effet, avoir acquis une grande fragilité ; mais cette fragilité est factice : il suffit, en effet, d'humecter le coton et d'enlever l'alcali par le lavage pour retrouver la matière cellulosique aussi souple et aussi élastique qu'elle l'était avant le traitement.

---

[1] Cette observation me paraît de nature à rendre des services aux études microscopiques. L'emploi de la potasse concentrée pour modifier la cellulose et lui communiquer la propriété de bleuir par l'iode a, sur l'emploi des acides, l'avantage de se limiter d'elle-même, et l'on n'a pas à craindre par conséquent, en ce cas, de voir, comme cela arrive trop souvent avec l'acide sulfurique, la cellulose passer à l'état de glucose soluble, avant qu'on ait le temps de la soumettre à l'action de l'iode.

Aucune modification physique ou chimique de la matière n'a eu lieu en réalité, et si pendant un instant, alors qu'elle était bien sèche, cette matière a pu paraître friable, il le faut attribuer à la gaine épaisse d'alcali desséché dont chaque fibre était entourée et qui, cassante elle-même, entraînait alors cette fibre dans sa propre rupture.

III. — Composition de l'hydrocellulose. — Théorie de sa formation.

Quel qu'ait été le procédé suivi pour la préparation de l'hydrocellulose, c'est toujours, ainsi que je l'ai précédemment indiqué, sous la forme même que possédait la matière cellulosique mise en œuvre qu'on la retrouve une fois la transformation accomplie. En cet état, l'hydrocellulose est loin d'être pure : elle renferme encore notamment l'acide qui en a déterminé la formation.

L'élimination de cet acide est facile et on peut la réaliser soit en lavant le produit sous sa forme même, soit en le broyant au milieu de l'eau. De ces deux manières de faire, la seconde est la plus rapide et la plus efficace.

Purifiée par ces lavages et broyée, l'hydrocellulose se présente sous la forme d'une poudre blanche plus ou moins fine, suivant que le broyage en a été plus ou moins énergique et d'une composition constante, malgré la diversité des procédés qui permettent de l'obtenir.

Cette composition a été déterminée sur des échantillons préparés : les uns par immersion dans les acides concentrés, les autres par exposition aux vapeurs de l'acide chlorhydrique humide, les autres par l'action des acides étendus sous l'influence d'une chaleur de 40° à 60°, et toujours, lorsque les précautions nécessaires ont été prises pour la dessiccation de la matière, j'ai vu les nombres fournis par son analyse se rapprocher de ceux qu'exige la

formule $C^{12}H^{11}O^{11}$. C'est ce que montre le Tableau suivant [1] :

	I.	II.	III.	IV.	Calculé.
Carbone.......	42,10	42,50	42,04	41,80	42,1
Hydrogène.....	6,30	6,50	6,70	6,70	6,4
Oxygène.......	51,60	51,00	51,26	51,50	51,5

Cependant la détermination de la composition centésimale de l'hydrocellulose exige certaines précautions sur lesquelles il convient d'insister. L'hydrocellulose, ainsi que je le montrerai tout à l'heure, possède la propriété de s'oxyder rapidement au contact de l'air et sous l'influence de la chaleur; cette oxydation, qui s'accuse par la coloration jaunâtre de la matière, commence à se manifester dès que celle-ci est soumise à l'action d'une température de 80°; à 100° elle est rapide; même à 65°, elle se produit si l'action de la chaleur se prolonge pendant quelques jours.

De là la nécessité de dessécher l'hydrocellulose que l'on destine à l'analyse à une température peu élevée, à 35° ou 40° par exemple, et en recourant pour cette dessiccation, soit à l'action du vide, soit à l'action d'un courant de gaz inerte.

Si l'on opère autrement, on voit la teneur en carbone et en hydrogène s'abaisser notablement dans la matière, qui en même temps se colore. C'est ce que j'ai constaté à diverses reprises sur des échantillons qui, chauffés trop longtemps ou à température trop haute, ne renfermaient plus sur 100 parties que 41,28; 41,16, même 40,52 de carbone, au lieu de 42,1 qu'exige la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$.

---

[1] I, échantillon préparé par immersion dans l'acide sulfurique à 45°; II, échantillon préparé par immersion dans l'acide sulfurique à 45°; III, échantillon préparé par exposition aux vapeurs chlorhydriques; IV, échantillon préparé par l'action de l'acide sulfurique à 3 pour 100 et chauffage à 60°.

Mais, chose remarquable et qui déjà vient corroborer le mode de formation du produit friable par hydratation, il m'a toujours suffi de soumettre ces échantillons altérés à un lavage soigné pour éliminer à l'état soluble le produit coloré de leur altération et pour ramener, par une dessiccation nouvelle et mieux calculée, l'hydrocellulose à sa composition normale.

Le produit friable formé par l'action des acides sur les matières cellulosiques doit donc être considéré comme un hydrate de carbone intermédiaire entre la cellulose elle-même et le glucose, et dérivant de la première par un procédé d'hydratation moins complet que celui qui aboutit à la production du second.

La formation de ce produit friable par hydratation peut du reste être établie par une expérience directe que j'ai déjà indiquée précédemment et de laquelle résulte que l'action des acides seuls, quand ils sont déshydratés, est insuffisante à la transformation physique de la cellulose et que, pour que cette transformation se produise, le concours simultané de l'eau et de l'acide est indispensable. L'expérience à l'aide de laquelle j'ai pu établir ce fait est la suivante :

Deux tubes de verre de $0^m,60$ de longueur ont reçu l'un et l'autre quelques grammes de coton préalablement purifié et débarrassé de la matière circuse dont les fibres sont normalement imprégnées.

Dans ces tubes mêmes, le coton a été desséché à 105° par un courant d'air, puis les tubes ont été scellés et abandonnés au refroidissement. Une fois refroidis, ils ont été tous deux et successivement mis en communication avec un courant d'acide chlorhydrique absolument sec, et pendant deux heures le coton est resté soumis à l'action de ce gaz. Au bout de ce temps, le coton placé dans l'un de ces tubes en a été vivement retiré; aucune modification de la cellulose ne s'était produite, et, malgré la grande quantité

d'acide chlorhydrique dont elles étaient imprégnées et qui manifestait sa présence par la production de fumées abondantes, les fibres se montraient aussi tenaces qu'avant leur introduction dans le tube. L'acide chlorhydrique sec, agissant sur le coton sec également, n'avait donc produit aucune modification de la cellulose. Ce coton a été repris alors, placé sous une cloche au-dessus d'une solution chlorhydrique aqueuse saturée à la température ambiante, et, dans ces conditions, quelques heures ont suffi à déterminer une transformation complète du coton en produit friable. D'un autre côté, le second tube scellé à la lampe, après le passage du gaz chlorhydrique sec sur le coton sec, a été laissé cinq jours en repos. Au bout de ce temps, il a été ouvert à son tour, et le coton y a été trouvé inattaqué, comme déjà je l'avais trouvé à l'ouverture du premier tube. Mais il m'a suffi de manier ce coton pendant quelque temps pour, au contact de l'humidité des mains, le voir subir un commencement de transformation et perdre peu à peu sa ténacité.

En dernier lieu, enfin, et dans un tube exactement semblable, une même quantité de coton en touffes, non séché, a été soumise à l'action de l'acide chlorhydrique gazeux, non séché également, et, dans ces conditions, une demi-heure a suffi pour communiquer au coton une friabilité parfaite.

Cette expérience ne saurait laisser aucun doute sur la nature du phénomène d'hydratation d'où résulte la production du corps friable que j'ai désigné sous le nom d'*hydrocellulose*.

Une élévation de température notable accompagne le phénomène; mais, comme cette élévation de température peut tout aussi bien être attribuée à l'hydratation de l'acide chlorhydrique gazeux lui-même qu'à la production de l'hydrocellulose, il convient de n'y pas attacher d'importance. Je me contenterai de dire qu'ayant eu la curiosité de la me-

surer, en descendant dans un flacon d'acide chlorhydrique gazeux et sec la boule d'un thermomètre enveloppé de coton à l'état d'humidité normale, j'ai vu la température s'élever rapidement de 22° à 37°.

Pour achever l'étude de la transformation de la cellulose en produit friable, j'ai dû me préoccuper encore de la question de savoir si cette transformation résulte d'une hydratation directe ou d'un dédoublement analogue à celui que subissent les glucosides au contact des acides.

L'expérience m'a démontré que de ces deux hypothèses c'est la première qui est exacte, et que les acides, en agissant sur la matière cellulosique, vont l'hydratant progressivement et la transformant, du fait de cette hydratation, d'abord en hydrocellulose, ensuite en glucose.

Dans aucun cas, en effet, il ne m'a été possible d'obtenir en hydrocellulose le rendement théorique; toujours, même en me plaçant dans les conditions les plus favorables à la production de ce composé, j'ai vu, malgré la fixation d'eau qui devrait déterminer une augmentation de poids de 5 à 6 pour 100, le poids du produit obtenu se montrer inférieur au poids de la matière cellulosique employée; habituellement la perte ainsi constatée dans le rendement est de 10 pour 100 environ; cependant il faut bien se garder de la considérer comme constante et d'en déduire aucune conception théorique, car avec le temps on la voit augmenter rapidement, et du coton, par exemple, qui, immergé vingt-quatre heures dans l'acide sulfurique à 45°, a fourni 96 pour 100 d'hydrocellulose, n'en a plus donné que 82 pour 100 au bout de quarante-huit heures et 78 pour 100 au bout de trois jours d'immersion. D'ailleurs, l'examen de la solution acide, après qu'elle a été saturée par le carbonate de baryte, permet de constater que, dans tous les cas, la production du glucose, $C^{12}H^{12}O^{12}$, en petites proportions, accompagne celle de l'hydrocellulose $C^{12}H^{11}O^{11}$.

IV. — Propriétés de l'hydrocellulose.

Le caractère spécifique principal de l'hydrocellulose consiste dans sa friabilité; celle-ci est absolue et n'a de limite que celle de la puissance des appareils employés à la pulvérisation de la matière.

Cette friabilité, bien entendu, n'appartient qu'à l'hydrocellulose parfaite ; tant que la transformation de la cellulose est incomplète, elle ne se manifeste que partiellement et proportionnellement à la quantité d'hydrocellulose formée; aussi peut-on, en faisant varier cette proportion par une action plus ou moins profonde des acides, obtenir des produits de friabilité variable, et qu'il est possible, par conséquent, d'amener à des états de ténuité différente. C'est ce dont on peut se rendre compte en comparant entre elles les *fig.* nos 1, 2 et 3 de la *Pl. I*, reproduisant des vues photographiques prises par moi sous le microscope et représentant à l'agrandissement de 55 diamètres : 1° des fibres de coton constituant la cellulose pure; 2° des fibres semblables transformées en hydrocellulose et amenées par le broyage à l'état de fragments, dont les uns mesurent encore $\frac{1}{10}$ à $\frac{2}{10}$ de millimètre, dont les autres, réduits par un broyage plus parfait, mesurent à peine $\frac{1}{100}$ de millimètre.

A cette friabilité de l'hydrocellulose vient s'adjoindre, en outre, un caractère important que la cellulose ne possède à aucun degré. Broyée au contact de l'eau, l'hydrocellulose, lorsqu'elle est arrivée au maximum de ténuité, semble reprendre les propriétés adhésives qu'elle possède au premier moment de sa formation, lorsque celle-ci a lieu par immersion dans les acides concentrés. On voit alors les fragments ténus que le broyage a fournis devenir susceptibles de se souder sur eux-mêmes pour donner une masse granuleuse, colloïde, sans continuité cependant, dont la vue n° 3 offre quelques agglomérations qui, par

leur apparence, rappellent l'aspect des grains amylacés cuits et comprimés. Desséchée au contact de l'air, l'hydrocellulose ainsi pulvérisée et agglomérée peut prendre par la pression une solidité relative, mais imparfaite.

Les propriétés chimiques de l'hydrocellulose sont pour la plupart identiques à celles de la cellulose, ou du moins elles ne diffèrent de celles-ci que par une sensibilité plus grande de la matière aux réactifs.

C'est ainsi que, sous l'influence des acides, on voit l'hydrocellulose se dissoudre en se saccharifiant plus rapidement que la cellulose. C'est ainsi que, en présence des mélanges nitrifiants communément employés, elle se transforme en pyroxyles tantôt explosifs, tantôt solubles dans l'éther alcoolisé et caractérisés comme elle par une friabilité absolue. C'est ainsi que, sous l'influence des oxydants énergiques, elle se transforme en acides saccharique et oxalique. C'est ainsi enfin que, mise en présence de la liqueur ammonio-cuivrique, elle se dissout presque instantanément, beaucoup plus rapidement, en tout cas, que la cellulose normale.

Mais, en dehors de ces propriétés communes, l'hydrocellulose possède quelques propriétés spécifiques remarquables, et qui suffisent à la différencier nettement de la cellulose.

De ces propriétés, la plus importante est certainement sa facile oxydabilité; à propos de l'analyse de l'hydrocellulose, j'ai déjà eu l'occasion de signaler ce fait, et je puis me contenter de rappeler qu'exposée pendant quelques heures à une température de 80-100°, pendant quelques jours à une température de 60-70°, l'hydrocellulose au contact de l'air se colore peu à peu par suite de la formation de composés ulmiques, réduits par conséquent, qu'accompagne la production de l'acide carbonique. Solubles dans l'eau, les composés ainsi formés peuvent être enlevés

aux parties d'hydrocellulose inaltérées par de simples lavages et se retrouvent alors par évaporation de l'eau employée sous la forme de sirop déliquescent à saveur amère, réduisant le tartrate cupropotassique, précipitant par l'acétate de plomb basique, etc.

L'action des alcalis étendus sur l'hydrocellulose permet également de mettre en évidence cette oxydabilité facile : il suffit, en effet, de la faire bouillir quelques instants au contact d'une solution faible de potasse ou de soude pour voir cette solution se colorer du fait de la formation de composés analogues à ceux dont je parlais à l'instant, tandis que, dans les mêmes conditions, la cellulose normale ne subit aucune modification ; on peut même, en faisant intervenir en même temps que l'action de l'alcali faible l'action d'une température élevée, obtenir une dissolution presque complète de l'hydrocellulose. C'est ce que j'ai pu constater en chauffant en tubes scellés, à 160° environ, une quantité pesée d'hydrocellulose (1^{gr} par exemple) avec dix fois son poids d'une solution de potasse à 1 pour 100. Soumise au même réactif et dans les mêmes conditions, la cellulose ordinaire ne subit aucune transformation.

Au caractère spécifique que je viens de faire connaître, l'emploi à froid des alcalis permet d'en adjoindre un autre qui peut-être est plus remarquable encore que le précédent. Mise au contact de solutions de potasse ou de soude caustique très concentrées, marquant par exemple 40° B., l'hydrocellulose se gonfle, se mercérise comme la cellulose elle-même ; mais, tandis que celle-ci, souple et élastique, se déroule et se dilate librement dans ces conditions, l'hydrocellulose sans souplesse et sans élasticité éclate et se fendille instantanément, offrant alors par son aspect une analogie marquée avec la matière amylacée éclatée de même sous l'action limitée des alcalis. C'est cette modification physique de l'hydrocellulose que représente la *fig.* 5 de la *Pl. I* et le voisinage de la *fig.* 4 qui repré-

sente des fibres de coton traitées de même par la potasse à 40°, permet de reconnaître aussitôt combien sont différents les aspects que prennent au microscope, sous l'influence des alcalis concentrés, la cellulose d'une part, l'hydrocellulose d'une autre : celle-ci, d'ailleurs, comme celle-là, acquiert, dans ces circonstances, la faculté de donner au contact de l'eau iodée une coloration bleue, éphémère, facile à reproduire et qui, pour l'hydrocellulose éclatée, se présente toujours avec une vivacité plus grande que pour la cellulose dilatée.

Les acides, dont l'action sur la cellulose offre au début une si grande analogie avec l'action des alcalis concentrés, qui gonflent la cellulose avant de l'hydrater et de la saccharifier, exercent de même sur l'hydrocellulose une action qui, au début, est identique à celle que la potasse ou la soude concentrée exercent sur cette matière; ils la gonflent, la font éclater et lui communiquent de même la propriété de bleuir par l'iode; mais, tandis que, avec les alcalis, c'est chose aisée que de se rendre maître de la transformation, cela devient, avec les acides, chose extrêmement difficile, étant donnée la rapidité avec laquelle l'hydrocellulose se dissout pour se saccharifier; je suis cependant parvenu à fixer cette phase intermédiaire des transformations de la matière cellulosique en soumettant l'hydrocellulose à l'action de l'acide chlorhydrique à 22°,5 et surtout à l'action de l'acide iodhydrique à 65°. Au contact de ces acides, l'hydrocellulose éclate et se fend en acquérant la propriété de se colorer en bleu, exactement comme sous l'influence des alcalis concentrés, et sans qu'on ait à craindre de voir le produit craquelé passer à l'état soluble. La vue n° 6 présente un spécimen d'hydrocellulose ainsi modifiée. Lavée à l'eau, celle-ci prend d'elle-même et sous l'action de l'iode dont elle est imprégnée une coloration bleue; lavée à l'alcool, elle reste apte à se colorer en bleu par l'eau iodée.

De deux façons encore on peut, sous l'influence des acides, différencier la cellulose de l'hydrocellulose : en premier lieu, en saccharifiant l'une et l'autre par des acides faibles; en second lieu, en les éthérifiant par le procédé qu'a fait connaître M. Schützenberger.

Chauffées en tubes scellés à 180° avec de l'acide sulfurique à 1 pour 100, la cellulose et l'hydrocellulose peuvent, pendant plusieurs heures, rester sensiblement inaltérées. Mais si, à la solution précédente, on substitue de l'acide à 5 pour 100, les choses se passent différemment. La cellulose (coton) se dissout entièrement en huit ou dix heures, fournissant une solution à peine colorée et sans production de gaz; l'hydrocellulose se dissout de même, mais en laissant un dépôt de charbon abondant, et dégageant à l'ouverture du tube une quantité notable de produits gazeux.

Chauffées en tubes scellés avec sept ou huit fois leur poids d'anhydride acétique, comme l'a conseillé M. Schützenberger, la cellulose ordinaire et l'hydrocellulose se comportent de façons différentes; celle-ci se dissout presque instantanément aussitôt que la température de 180° est atteinte, tandis que deux ou trois heures sont nécessaires pour obtenir la dissolution de la cellulose. La facilité avec laquelle se produit dans ces circonstances la réaction de l'anhydride acétique sur l'hydrocellulose m'a fait penser qu'il serait possible de rendre l'impressionnabilité de cette matière plus sensible encore, en opérant en vase ouvert. En me plaçant dans ces conditions, et en faisant simplement bouillir à 138° dans un appareil à reflux l'anhydride acétique au contact, d'un côté, de l'hydrocellulose, d'un autre, de la cellulose normale, j'ai pu transformer la première en un sirop visqueux, à peine coloré, précipitant par l'eau, etc., en trois ou quatre jours, tandis que, dans les mêmes conditions, la cellulose normale résistait, sans se dissoudre, à l'action de l'anhydride acétique.

Enfin, et pour terminer l'exposé des caractères distinctifs de l'hydrocellulose et de la cellulose, je mentionnerai ce fait curieux, et dans lequel les arts trouveront peut-être le point de départ d'applications intéressantes, que l'hydrocellulose possède, au point de vue de la teinture, des aptitudes toutes spéciales; les matières colorantes, dont l'application sur la cellulose ordinaire (coton, toile, etc.) est difficile dans les circonstances ordinaires, teignent au contraire l'hydrocellulose avec une grande facilité.

V. — Transformation de l'hydrocellulose en pyroxyles friables.

De toutes les propriétés de l'hydrocellulose qui ont été indiquées au paragraphe précédent, l'une des plus importantes au point de vue des applications qu'on en peut faire est la propriété que cette matière possède de se transformer, comme la cellulose elle-même, en produits nitrés, c'est-à-dire en pyroxyles, les uns explosifs, les autres solubles dans l'éther alcoolisé. La friabilité qui caractérise l'hydrocellulose se retrouve, en effet, dans les produits nitrés qu'elle fournit, et c'est chose facile que d'obtenir par cette nitrification des pyroxyles friables à des degrés divers, que l'on peut, par conséquent, amener à l'état de poudres plus ou moins ténues.

Les conditions dans lesquelles cette nitrification s'opère sont exactement les mêmes que celles dans lesquelles la cellulose elle-même se nitrifie, et les produits explosifs ou solubles qu'on en obtient sont, quant à leur composition, identiques avec ceux qui dérivent de la cellulose elle-même.

C'est ce que j'ai établi en soumettant, concurremment et dans les mêmes conditions, à l'action des mêmes agents de nitrification, de la cellulose pure, des hydrocelluloses imparfaites et des hydrocelluloses parfaites. J'ai pu ainsi

reconnaître, d'une part, qu'au moment même où la nitrification s'accomplit l'hydrocellulose se déshydrate sans perdre son caractère de matière friable, et ne se transforme en produits nitrés qu'après avoir été, par cette déshydratation, ramenée à l'état de cellulose ordinaire.

Cette démonstration résulte, d'une part, de l'égalité des rendements obtenus, d'une autre, de l'identité de composition des pyroxyles produits dans l'un et l'autre cas; quelques chiffres me permettront de l'établir.

A ce double point de vue des rendements et des compositions, je m'occuperai d'abord des pyroxyles explosifs. J'ai préparé ces derniers en me plaçant dans les conditions qu'a fait connaître M. Abel, et que le Service des Poudres et Salpêtres a adoptées en France, c'est-à-dire en faisant un mélange de 3 parties d'acide sulfurique à 66° B. et de 1 partie d'acide azotique à 48° en poids, refroidissant le mélange à 12°, y plongeant la matière à nitrifier et laissant le contact se prolonger pendant douze heures environ, en maintenant autant que possible, par l'action d'un courant d'eau froide, le bain à la température ci-dessus indiquée.

En me placant dans ces conditions, j'ai vu le rendement en pyroxyles explosifs s'élever, pour les matières suivantes :

	Pour 100.
Coton purifié, à	165
Hydrocellulose incomplètement friable, provenant d'un tissu de coton modifié par l'acide chlorhydrique gazeux, à	160
Hydrocellulose d'une friabilité absolue, provenant de coton en touffes traité à froid par l'acide chlorhydrique gazeux, à	158
Hydrocellulose d'une friabilité parfaite, préparée par immersion dans l'acide nitrique à 1 pour 100 et chauffage à 65°, à	169

	Pour 100.
Hydrocellulose d'une friabilité moyenne, préparée par immersion dans l'acide nitrique à $\frac{5}{1000}$ et chauffage à 65°, à	166
Hydrocellulose d'une friabilité faible, préparée par immersion dans l'acide nitrique à $\frac{1}{1000}$ et chauffage à 65°, à	167

Des nombres ci-dessus résulte aussitôt une présomption en faveur de l'identité des produits formés par l'action du mélange azoto-sulfurique sur la cellulose et l'hydrocellulose, résulte par conséquent une présomption en faveur de la déshydratation de l'hydrocellulose préalablement à sa nitrification.

Ces présomptions se trouvent confirmées par l'identité de composition que présentent les différents produits ainsi obtenus, du moins quant à leur teneur en composés nitriques.

Soumis, en effet, à l'analyse par le procédé que M. Schlœsing a fait connaître et qui repose sur la mesure du bioxyde d'azote dégagé du pyroxyle au contact du perchlorure de fer, ces pyroxyles ont donné les résultats suivants :

Provenance des pyroxyles.	Acide nitrique pour 100.
Coton en touffes, ordinaire, non modifié	49,60
Coton en touffes, modifié par l'acide chlorhydrique gazeux (friabilité extrême)	49,80
Tricot de coton, modifié par l'acide chlorhydrique gazeux (friabilité extrême)	49,80
Coton en touffes, modifié par l'acide nitrique à 2 pour 100 (bonne friabilité)	49,93
Coton en touffes, modifié par l'acide nitrique à $\frac{1}{1000}$ (friabilité faible)	50,40

Des résultats de ces analyses il est permis de conclure

que, placées dans les mêmes conditions, la cellulose et l'hydrocellulose (non pulvérisée) se nitrifient au même degré.

Il en a été de même lorsque, au lieu de considérer les pyroxyles explosifs, j'ai porté mon attention sur les pyroxyles solubles dans l'éther alcoolisé et propres à la préparation des collodions. Pour obtenir ces pyroxyles, j'ai eu recours à une formule usitée, et qui consiste à immerger la cellulose ou l'hydrocellulose dans un mélange d'acide sulfurique à 66° et d'acide nitrique à 40°, chaud encore, marquant environ 50° au thermomètre, et dans lequel la matière à nitrifier ne séjourne que pendant dix ou douze minutes.

Dans ce cas comme dans le précédent, les rendements, généralement un peu inférieurs à ceux que donnent les pyroxyles explosifs, ont été sensiblement les mêmes, soit que j'aie opéré sur de la cellulose normale, soit que j'aie employé des hydrocelluloses parfaites ou imparfaites. C'est ainsi que j'ai obtenu avec les matières suivantes :

	Pour 100.
Coton purifié en touffes	163
Hydrocellulose parfaite, obtenue par immersion dans l'acide nitrique à 1 pour 100 et chauffage à 65°	160
Hydrocellulose d'une friabilité moyenne, obtenue par immersion dans l'acide nitrique à $\frac{5}{1000}$ et chauffage à 65°	164
Hydrocellulose d'une friabilité faible, obtenue par immersion dans l'acide nitrique à $\frac{1}{1000}$ et chauffage à 65°	162

Soumis à l'analyse, les pyroxyles solubles se sont d'ailleurs montrés, quelle que fût leur provenance, également riches en acide nitrique, ainsi que le montre le Tableau suivant :

Provenance des pyroxyles.	Acide nitrique pour 100.
Coton purifié	45,6
Hydrocellulose très friable, préparée par l'acide chlorhydrique gazeux	45,8
Hydrocellulose très friable, préparée par l'acide nitrique à 1 pour 100	45,8
Hydrocellulose moyennement friable, préparée par l'acide nitrique à $\frac{5}{1000}$	45,1
Hydrocellulose peu friable, préparée par l'acide nitrique à $\frac{1}{1000}$	45,6

Les différents résultats que je viens de rapporter ne sauraient laisser aucun doute sur la nature de la transformation que l'acide nitrique employé dans des conditions déterminées fait subir à l'hydrocellulose. Cette transformation est identique à celle que subit la cellulose normale dans les mêmes conditions.

Ce premier point établi, une question importante au point de vue pratique devait appeler mon attention, et je me trouvais conduit à examiner en quel état, pour obtenir les produits les meilleurs, il convient de présenter l'hydrocellulose à l'agent nitrificateur. L'opération, en effet, peut être conduite de deux façons, et l'on peut immerger dans le mélange d'acide azotique et sulfurique ou bien l'hydrocellulose entière, alors qu'elle conserve encore la forme de la matière génératrice, ou bien l'hydrocellulose préalablement broyée et réduite en poudre. A priori, il semble que cette pulvérisation préalable de l'hydrocellulose doive favoriser l'intensité de la nitrification; mais l'expérience démontre qu'il en est autrement. Plusieurs échantillons d'hydrocellulose très friable, en effet, ayant été soumis à l'action de divers mélanges nitrifiants, l'analyse a fait voir que les pyroxyles provenant d'une même hydrocellulose étaient moins profondément nitrés dans le cas où celle-ci avait été, avant traitement, réduite en

poudre impalpable que dans le cas où elle ne l'avait point été.

Les teneurs en acide nitrique rapportées ci-dessous l'établissent nettement.

Provenance des pyroxyles.	Acide nitrique pour 100 d'hydrocellulose	
	pulvérisée.	non pulvérisée.
Coton en touffes..............	47,8	49,6
Autre coton en touffes........	47,4	50,0
Tissu de coton (tricot)........	44,2	46,5

Ce résultat inattendu est cependant aisé à expliquer si l'on considère qu'au contact des acides concentrés la poudre d'hydrocellulose prend immédiatement un état gommeux qui lui permet de se souder en grumeaux et retarde la libre pénétration de l'agent nitrificateur.

Pour terminer l'étude de la nitrification de l'hydrocellulose, j'ai dû enfin rechercher quelle est la limite de cette nitrification et la comparer à la limite à laquelle s'arrête la nitrification de la cellulose normale.

Cette limite a été récemment fixée avec beaucoup de netteté par MM. Sarrau et Vieille, dans une Note présentée à l'Académie des Sciences en 1879 [1]. Ces savants ont établi que, en se plaçant dans les conditions les plus favorables de concentration des acides et de température du bain, on parvenait à préparer avec la cellulose ordinaire, avec le coton notamment, des pyroxyles qui, par leur composition, abstraction faite des cendres et de l'humidité, se rapprochent de la formule de la cellulose hexanitrique; considérés à l'état brut, c'est-à-dire alors qu'ils renferment environ 2 pour 100 de matière minérale et 2 pour 100 d'humidité, les pyroxyles ainsi préparés ont fourni à

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIX, p. 165.

MM. Sarrau et Vieille, sur 100 parties, 24,0 de carbone et 12,7 d'azote ([1]).

Or, c'est précisément à la même composition que m'ont conduit les analyses que j'ai faites de deux pyroxyles préparés dans les conditions indiquées ci-dessus, l'un avec du coton non modifié, l'autre avec une hydrocellulose extrêmement friable.

	Carbone.	Azote.
Dans le premier cas, en effet, j'ai obtenu avec le pyroxyle de coton normal..............	24,2	12,85
Dans le second, avec le pyroxyle d'hydrocellulose.	24,2	12,90

En résumé, l'hydrocellulose, placée dans les mêmes conditions que la cellulose, se nitrifie au même degré que celle-ci; comme elle, elle fournit des pyroxyles dont la composition se rapproche de celle de la cellulose hexanitrique; et, pour obtenir ces pyroxyles, il paraît préférable d'opérer sur l'hydrocellulose entière, pour ensuite pulvériser sous l'eau le produit nitré.

Les pyroxyles d'hydrocellulose possèdent des propriétés dignes d'attirer l'attention des ingénieurs. Ils sont appelés, si je ne me trompe, à rendre tant à l'art des mines qu'à l'art de la guerre des services sérieux; et la Photographie, de son côté, semble devoir en tirer un parti utile.

Pris en l'état même où ils ont été obtenus, les pyroxyles friables se montrent, quant à leurs propriétés explosives et à leur solubilité, identiques aux pyroxyles ordinaires : ils brûlent, détonent ou se dissolvent avec la même énergie

---

([1]) MM. Sarrau et Vieille ont été depuis (mai 1880) conduits, par leurs remarquables études sur la décomposition du coton-poudre en vase clos, à considérer le pyroxyle explosif comme un mélange de 3 équivalents de cellulose hexanitrique et de 2 équivalents de cellulose tétranitrique. Cette interprétation ne change rien aux résultats numériques relatifs à la composition du produit qu'ils ont fait connaître en 1879.

que ceux-ci ; mais, une fois réduits à l'état de poudre fine, ils se présentent avec des qualités nouvelles.

La pulvérisation en est des plus faciles. Portés tout humides sous les appareils de broyage les plus variés, ces pyroxyles se réduisent en poussière dont la ténuité, ainsi que le prouvent les *fig.* 2 et 3 de la *Pl. I*, n'a d'autre limite que la puissance de ces appareils mêmes. La possibilité de les soumettre à ce broyage en présence d'une masse d'eau considérable rend alors leur trituration sans danger, en même temps que leur extrême friabilité rend l'opération peu dispendieuse.

Réduits en poudre de cette façon, puis séchés, les pyroxyles d'hydrocellulose conservent toute leur énergie explosible sous le choc ; mais, au contact d'un corps enflammé, on les voit se comporter autrement que les pyroxyles ordinaires : au lieu de déflagrer instantanément, comme ceux-ci, ils fusent, et, par suite de leur grande division, brûlent lentement, comme le fait la dynamite.

Humides encore, ils peuvent être aisément comprimés et se réduire alors à un volume moindre que les pyroxyles ordinaires soumis à une même compression. Leur état de division, enfin, suffit à indiquer la facilité avec laquelle on peut les mélanger à d'autres substances, soit préservatrices, comme la paraffine, soit, au contraire, inflammables et explosives, comme la poudre ordinaire, la nitroglycérine, etc.

Quant aux pyroxyles solubles dans l'éther alcoolisé, il semble résulter des études faites par quelques opérateurs distingués, et notamment par M. Chardon, que leur extrême division les rend aptes à fournir des couches photographiques exemptes de réseau, et caractérisées par conséquent par une pureté et une transparence tout exceptionnelles.

VI. — Production de l'hydrocellulose dans les opérations industrielles ou ménagères.

Les procédés si nombreux que j'ai fait connaître précédemment pour la préparation de l'hydrocellulose suffisent à expliquer la production de cette matière dans toutes les circonstances où, du fait de l'intervention des acides ou des composés acides, on la voit prendre naissance.

C'est toujours dans l'usine ou dans le laboratoire que ces circonstances se rencontrent, et le mode d'action des acides en ce cas est, dorénavant, trop facile à expliquer pour qu'il soit nécessaire d'y insister : aussi me contenterai-je de rappeler rapidement les principales d'entre elles.

Les matières cellulosiques (tissus et papiers) sont fréquemment employées à la filtration des liquides acides ; mal lavées, les matières filtrantes restent imprégnées d'une petite quantité de ces liquides, et bientôt, même à froid, on les voit, de ce fait, devenir cassantes et friables.

Les acides que transvase l'ouvrier dans son atelier ou que met en œuvre le chimiste dans son laboratoire jaillissent sur les vêtements et, bientôt, transformant la cellulose à la place même qui les a reçus, la rendent fragile à ce point qu'au moindre effort elle se déchire.

Le contact des acides avec les matières cellulosiques n'est même pas nécessaire pour que cette altération se produise : une simple exposition aux vapeurs acides, surtout si elle est prolongée, suffit à la déterminer. C'est ainsi que peu à peu les cordelettes à l'aide desquelles on maintient, au moment de l'expédition, les bouchons de verre des flacons à l'émeri, acquièrent la propriété de s'émietter au moindre froissement, lorsque, dans ces flacons, ont été logés des acides chlorhydrique, nitrique, etc.

Cette altération par les vapeurs acides se produit en maintes circonstances, et je dois à M. Hervé Mangon la connaissance d'un fait de ce genre qui, certes, est des plus curieux. Le 22 mars 1874, Crocé-Spinelli et Sivel entreprirent une ascension aérostatique dans le but d'établir expérimentalement la richesse de l'atmosphère en ammoniaque à grande hauteur; pour fixer cette ammoniaque, et sur le conseil de M. Hervé Mangon, les aéronautes devaient déployer à certain moment une sorte d'oriflamme faite d'une bande de calicot imprégnée d'acide chlorhydrique et de chlorure de calcium, et retenue au ballon par une longue ficelle de chanvre. Le procédé fut employé avec succès; au retour, une bande de calicot préparée de la façon ci-dessus, et non employée à la récolte de l'ammoniaque, fut gardée comme témoin, tout enroulée et garnie de la ficelle à laquelle elle devait être suspendue. Quelques mois plus tard, la ficelle qui avait été simplement exposée au voisinage de la bande imprégnée, qui par conséquent n'avait pu être impressionnée que par les faibles quantités de vapeurs acides dégagées à froid par celle-ci, était devenue d'une friabilité absolue.

Du contact immédiat des acides liquides avec les matières cellulosiques résultent, d'ailleurs, au cours de certaines opérations industrielles, des accidents fâcheux qui modifient complètement la nature des produits.

Il en est ainsi notamment dans la fabrication du papier parcheminé. Au premier contact de l'acide sulfurique, les fibres de coton dont le papier est composé se gonflent dans le sens du diamètre, se contractent dans le sens de la longueur, exactement comme dans le cas de la mercérisation par les alcalis, et acquièrent ainsi une adhésivité remarquable; soustraites ensuite à l'action de l'acide, elles ne subissent, du fait de ce contact, qu'une modification phy-

sique et deviennent aptes à se souder les unes sur les autres; mais, si l'on prolonge ce contact, ou bien si par des lavages insuffisants on laisse une proportion notable d'acide mélangé aux fibres modifiées, une nouvelle transformation se produit : l'hydrocellulose se forme et le papier devient friable.

L'emploi dans l'impression sur tissus d'acides végétaux, et même en quelques cas d'acides minéraux pour produire certaines réserves, expose le manufacturier à des accidents de même nature, toutes les fois que l'acide est employé à un état de concentration trop grand, à une température trop haute, ou qu'il n'est point, par le lavage, soigneusement enlevé aux tissus.

C'est également sur la transformation des matières végétales en hydrocellulose par l'action des acides que repose le procédé d'analyse des tissus mélangés de matière animale, que Barreswil a fait connaître il y a longtemps, que reposent tous les procédés d'épontillage et d'épaillage chimique des laines, soit en touffes, soit en tissus, des chiffons, etc., dans lesquels on voit figurer l'emploi de composés acides.

Mais, en dehors des circonstances où l'action de l'acide apparaît immédiatement, il en est d'autres où la modification des matières cellulosiques et leur transformation en composés friables semblent, a priori, pouvoir être attribuées à des causes différentes. Il en est ainsi notamment lorsque, du fait des opérations de blanchiment ou de blanchissage qu'elles subissent, ces matières perdent la ténacité qu'elles possèdent normalement. Les agents employés à ces opérations appartiennent tous alors à la même classe, et qu'il s'agisse du blanchiment d'un fil, d'un tissu, d'une pâte à papier, ou qu'il s'agisse du blanchissage courant du linge, c'est toujours sous l'influence

des chlorures décolorants, chlorure de chaux et chlorure de soude notamment, que l'altération de la matière se produit.

Ces chlorures décolorants, on les voit habituellement, et dans presque toutes les réactions auxquelles ils concourent, agir comme des oxydants, et l'idée par conséquent se présente naturellement à l'esprit que, dans le cas encore où ils déterminent la transformation de la cellulose en matière friable, c'est par l'oxydation de celle-ci qu'ils procèdent.

Cette manière de voir trouve, à la vérité, un appui apparent dans le fait jadis démontré par Payen de l'oxydabilité de la cellulose sous l'influence d'une solution concentrée et bouillante de chlorure de chaux. On sait que le coton en touffes ou en tissus, la toile, le papier, etc., immergés dans une solution concentrée de chlorure de chaux que l'on porte à l'ébullition, se dissolvent rapidement, en donnant naissance à un précipité de carbonate de chaux et même en certains cas à un dégagement d'acide carbonique.

Mais, il convient de le remarquer aussitôt, les conditions dans lesquelles cette oxydation se poursuit sont des conditions violentes, toutes différentes des conditions de lenteur, de température peu élevée, de concentration faible dans lesquelles se produit habituellement la friabilité de la matière cellulosique. C'est à une autre cause, c'est à la production de l'hydrocellulose sous l'influence de l'acide chlorhydrique engendré par la réduction du chlorure décolorant que doivent être attribués tous les phénomènes d'altération auxquels je fais allusion en ce moment. M. Dumas a, dès longtemps (1843) [1], indiqué le sens véritable de ces réactions, en émettant la pensée que les

---

[1] Dumas, *Traité de Chimie*, t. VI, p. 31.

tissus imprégnés de chlorures décolorants « s'altèrent à la longue, à mesure que, sous l'influence de la lumière, le chlorure se transforme en acide chlorhydrique. »

J'ai cherché à établir l'exactitude de cette interprétation, et je crois y être parvenu en montrant que, même en solution concentrée, les chlorures décolorants n'exercent pas d'action sur la cellulose, et que cette action ne commence à se manifester qu'à partir du moment où l'acide hypochloreux mis en liberté par l'acide carbonique atmosphérique peut, sous l'influence du tissu poreux et humide, se réduire et se transformer en acide chlorhydrique.

Deux expériences ont été faites dans ce but : après avoir préparé une solution très concentrée de chlorure de soude du commerce, j'y ai plongé deux fragments d'une même toile de chanvre que j'y ai laissés séjourner ensemble pendant quarante-huit heures, en ayant soin de remplir exactement, et jusqu'au bouchon, le flacon dans lequel l'immersion avait lieu. Au bout de ce temps, l'un des fragments a été sorti du bain et abandonné au contact de l'atmosphère ; en quelques heures, ce fragment avait perdu toute sa solidité, tandis que celui que j'avais maintenu immergé n'avait subi dans sa ténacité aucune modification.

D'un autre côté, j'ai placé de même dans une éprouvette à pied, tubulée à la base, deux fragments d'une même toile que j'y ai immergés dans une solution concentrée de chlorure de soude ; le contact a été prolongé plusieurs jours, après quoi j'ai pu, en retirant du bain l'un des fragments, constater que, du fait de son immersion dans la solution d'hypochlorite, le tissu n'avait subi dans sa ténacité aucune modification. Cela fait, sans laisser rentrer l'air dans l'appareil et en y poussant un courant d'acide carbonique, j'ai fait écouler toute la solution et

soumis dans ces conditions le tissu imprégné seulement de la solution de chlorure à l'action du gaz carbonique pur. Au bout de peu de temps, le tissu était devenu absolument friable.

D'ailleurs, l'analyse du tissu ainsi modifié, le poids de la matière, ses propriétés, ne laissent aucun doute sur son identité avec le produit friable fourni par l'action directe des acides sur la cellulose.

C'est donc à l'action de l'acide chlorhydrique, comme l'avait prévu M. Dumas, et non à une oxydation de la cellulose par l'hypochlorite, comme l'avaient depuis pensé quelques chimistes, qu'est due la friabilité qu'acquièrent les tissus et les papiers du fait de l'emploi exagéré des chlorures décolorants au blanchiment et au blanchissage ou du fait de l'élimination imparfaite de ces chlorures par des lavages insuffisants. Décomposé soit rapidement, soit lentement par l'acide carbonique de l'air, le chlorure dont la matière cellulosique reste imprégnée abandonne son acide hypochloreux qui, mis en liberté, se réduit soit en dégageant de l'oxygène au contact de l'eau, soit en oxydant quelques substances secondaires et en engendrant en tout cas de l'acide chlorhydrique. Celui-ci, se fixant alors par affinité capillaire sur la fibre végétale avec une énergie dont j'ai déjà donné une preuve page 355, y subsiste malgré la présence du carbonate alcalin ou calcaire et peu à peu exerce sur ces fibres mêmes son action transformatrice.

Il est un autre fait encore qui fréquemment se produit dans nos habitations, qu'on attribue à une oxydation de la matière végétale et qui, en réalité, dépend de la transformation de cette matière en hydrocellulose friable sous l'influence des acides : je veux parler de la fragilité qu'acquièrent les tentures de coton ou de toile suspendues dans l'atmosphère des habitations, et notamment les rideaux

placés aux fenêtres. Souvent on voit en peu de temps ces tentures, ces rideaux perdre leur ténacité et se déchirer au moindre effort. On dit alors dans le langage vulgaire qu'ils sont *brûlés ;* ce n'est pas cependant à une oxydation de la matière cellulosique qu'il faut attribuer cette altération : je l'ai reconnu par l'expérience directe. Dans de longs tubes en verre j'ai placé diverses matières végétales : papiers, mèches de coton, etc. ; puis, après avoir rempli ces tubes d'oxygène et les avoir scellés à la lampe, je les ai, pendant plusieurs mois, exposés à la lumière solaire, et, dans ces conditions, j'ai vu la matière cellulosique conserver toute sa solidité. Mais il en est autrement lorsque des matières de cette sorte sont librement suspendues dans l'atmosphère, et surtout dans l'atmosphère des villes. L'hydrogène sulfuré, l'acide sulfureux font alors normalement partie de ces atmosphères impures, et ce sont eux qui, en s'oxydant au milieu du tissu poreux, lui font subir l'altération que lui aurait fait subir de même une immersion dans une solution très faible d'acide sulfurique.

C'est enfin par suite d'une même transformation de la cellulose, et sous l'influence de causes analogues, que se produit très certainement le phénomène de la pourriture sèche des bois. A travers la masse ligneuse pénètrent des germes de ferments qui, portant leur action sur les matières sucrées, amylacées, etc., que cette masse renferme, les transforment en composés acides, et ce sont ces composés acides qui peu à peu, réagissant sur quelques-unes des parties cellulosiques de la charpente végétale, les transforment en hydrocellulose friable et enlèvent ainsi aux bois toute leur solidité. J'ai entrepris l'étude de cette question ; mais l'importance qu'elle présente est trop grande au point de vue des constructions civiles et des constructions navales pour que je puisse la traiter ainsi

incidemment. Je me propose de l'examiner dans un travail spécial.

Je terminerai en disant que déjà les faits que j'ai fait connaître relativement à la production et aux propriétés de l'hydrocellulose ont donné lieu à des applications industrielles intéressantes. Un inventeur à tiré parti de la friabilité de ce corps pour la préparation de poudres végétales destinées à remplacer les tontisses de laine dans la fabrication des papiers veloutés. Un autre a cherché à utiliser les propriétés adhésives de l'hydrocellulose et à la transformer en masses compactes propres à être moulées, découpées, etc.; les pyroxyles friables sont dès à présent utilisés pour la fabrication d'engins explosibles. La Photographie emploie également ceux qui, solubles dans l'éther alcoolisé, sont propres à la préparation des collodions, etc.

C'est pour faciliter les applications de ce genre et fournir aux praticiens matière à des recherches qui peut-être pourront avoir des résultats utiles, que j'ai cru devoir exposer en détail, dans ce Mémoire, toutes les propriétés de l'hydrocellulose, ainsi que les divers modes de préparation à l'aide desquels on la peut obtenir.

RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES FAITES AVEC DES POUSSIÈRES PROVENANT DE LA HOUILLÈRE DE SEAHAM [1];

PAR M. F.-A. ABEL.

Traduction par M. CHARLES BAYE.

Le 19 novembre 1880, je recevais de M. Thomas Bell, inspecteur des mines de Sa Majesté pour le district de

[1] Rapport fait à la requête contenue dans la lettre du 4 novembre 1880, de M. le Secrétaire d'État au Ministère de l'Intérieur.

Mémoire sur l'Hydrocellulose et ses dérivés, par M. Aimé Girard.

Agrandissement = 55 diamètres

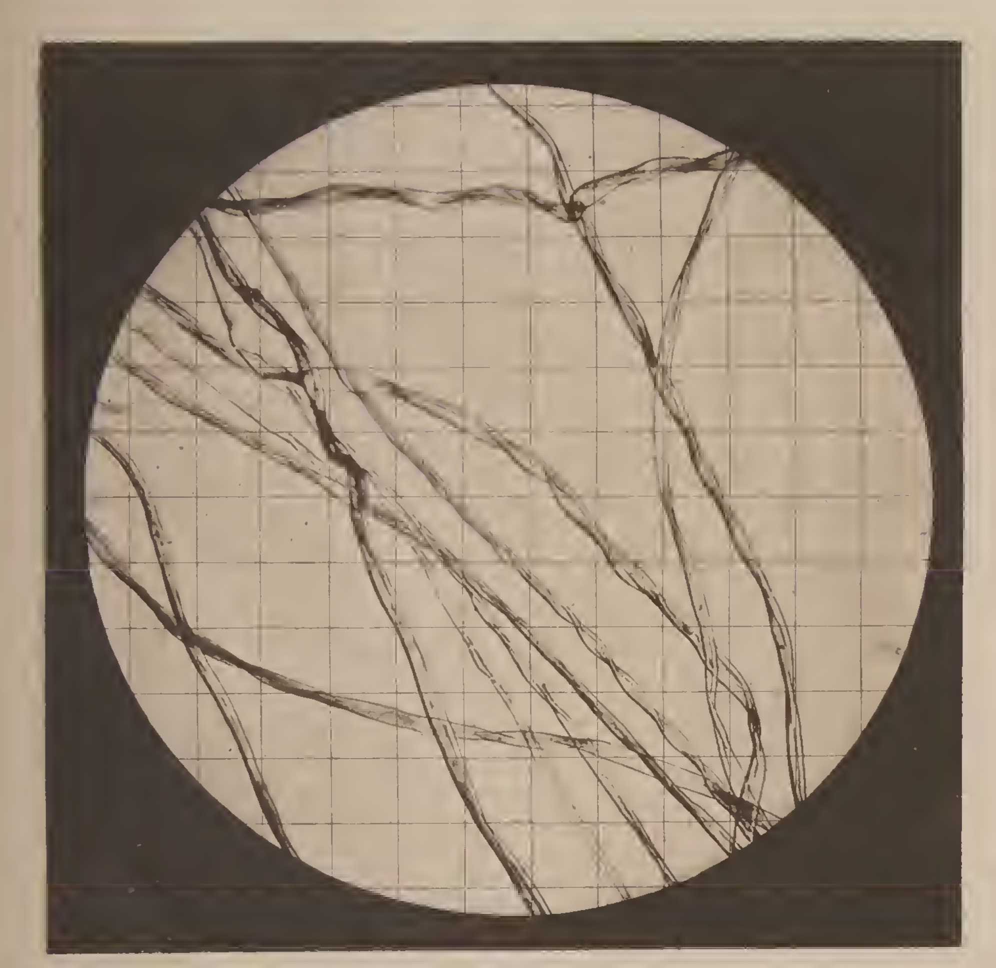


Fig. 1 — Cellulose normale (fibres de coton).



Fig. 2 — Hydrocellulose grossièrement divisée.

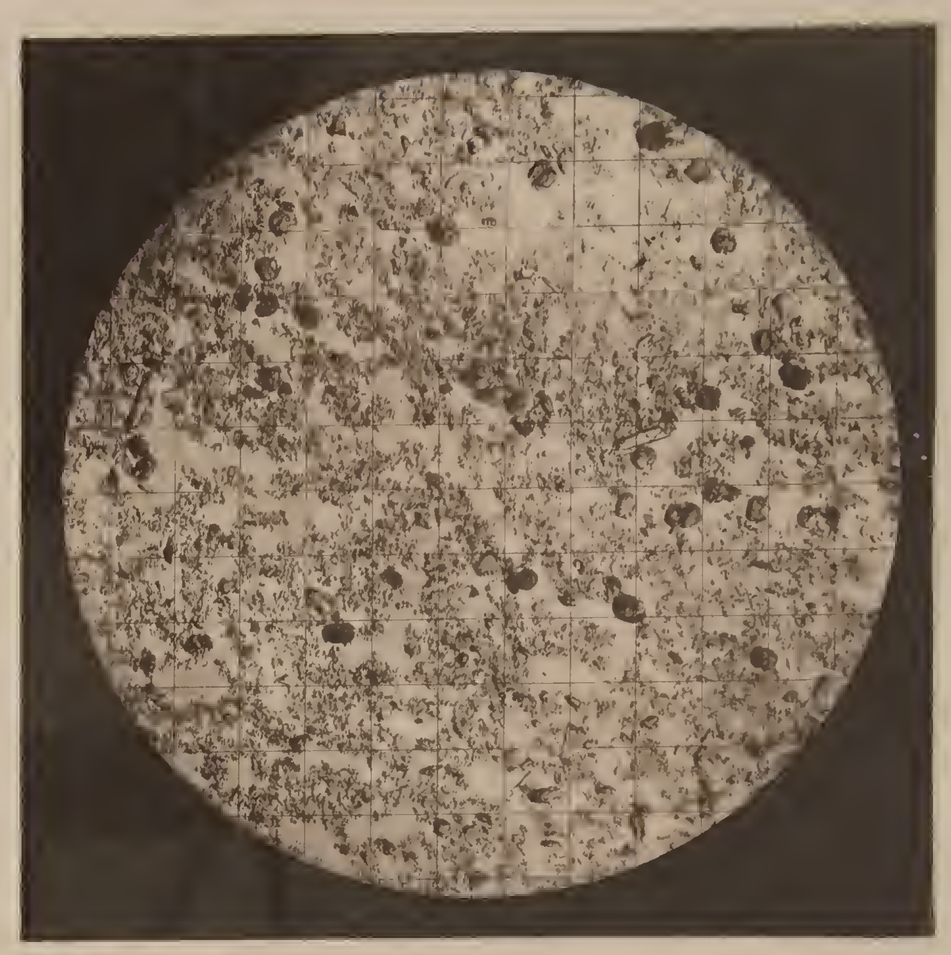


Fig. 3 — Hydrocellulose finement divisée et partiellement agglomérée.

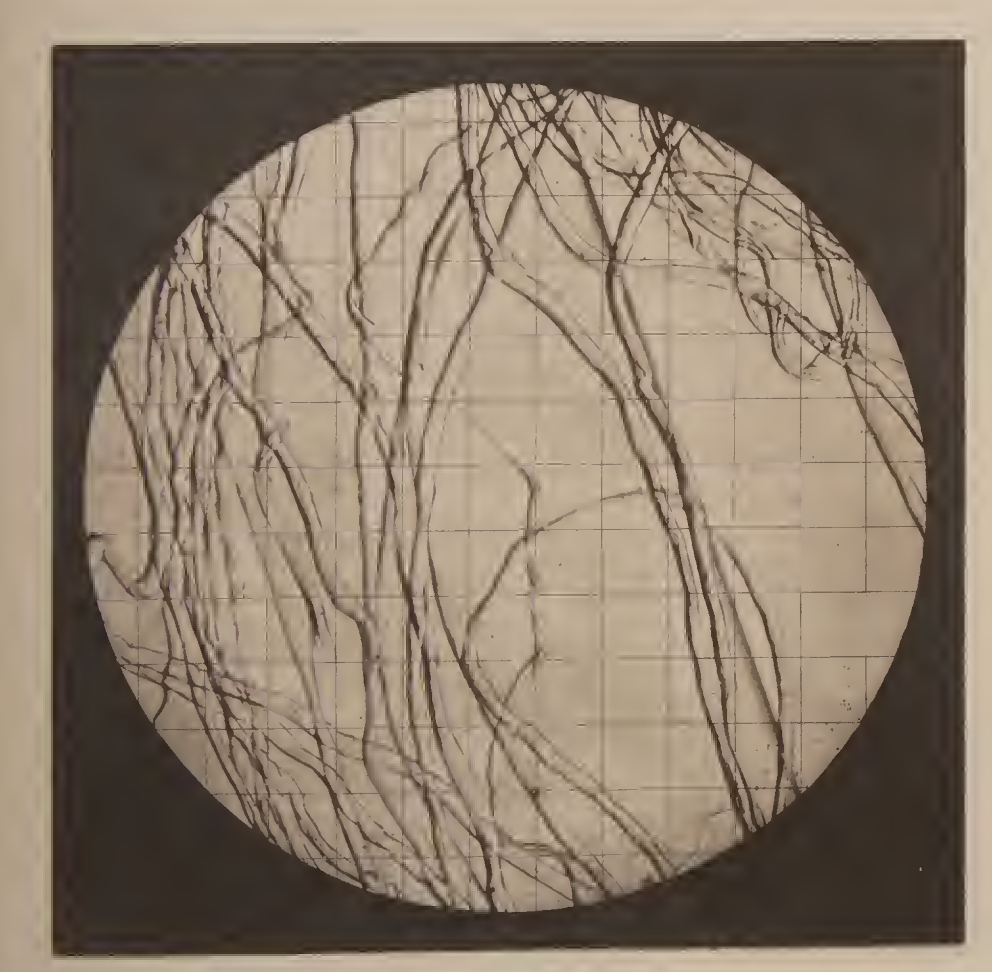


Fig. 4 — Cellulose normale gonflée par les alcalis.



Fig. 5 — Hydrocellulose éclatée par les alcalis.

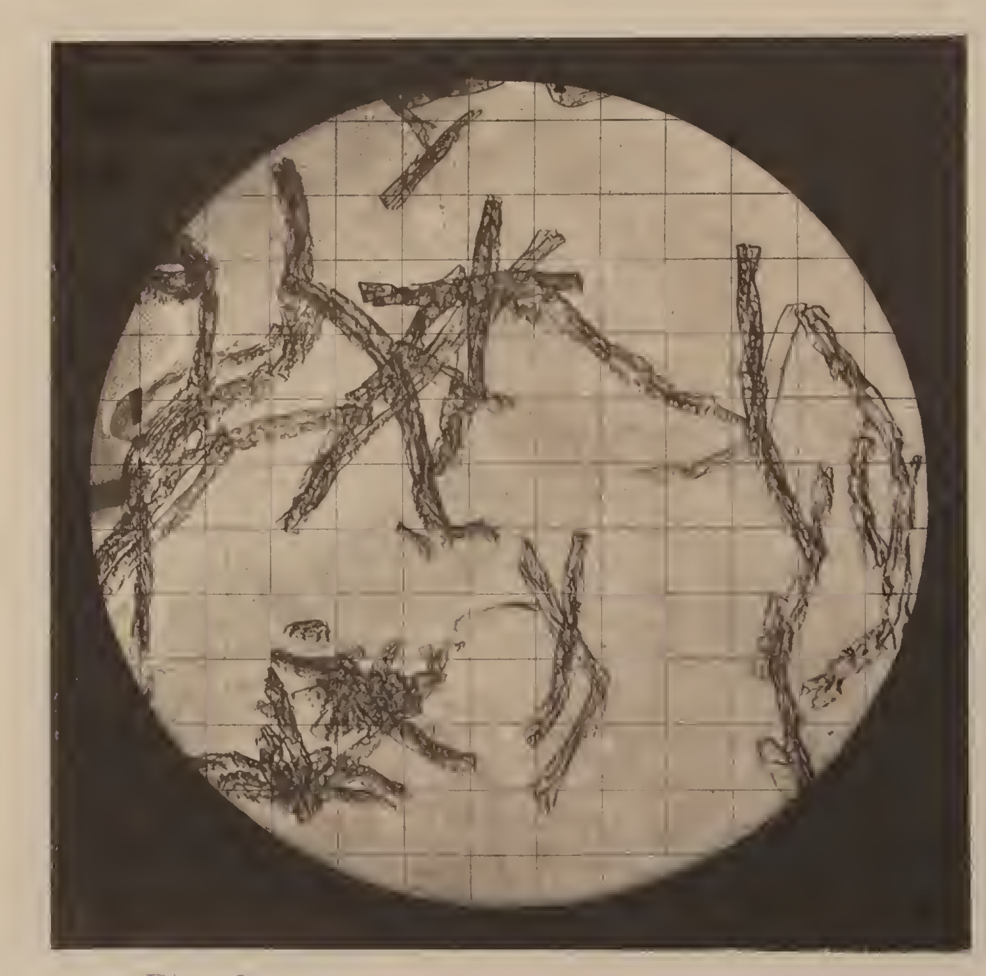


Fig. 6 — Hydrocellulose éclatée par les acides.

Héliog. Dujardin Imp. Eudes



Durham, un avis m'informant qu'il m'adressait à Woolwich une collection de spécimens de poussière provenant de la houillère de Seaham, recueillis par lui-même et ses aides, ainsi que par l'Administration de la Société des mines de Durham, après l'explosion du 8 septembre 1880, et que, sur ma demande, des quantités plus grandes des mêmes spécimens m'avaient été envoyées à la houillère de Garswood Hall, près de Wigan, pour que je les soumisse à des expériences spéciales. Trois seulement de ces spécimens n'avaient pu être recueillis qu'en petite quantité, parce qu'ils avaient être brûlés par l'explosion.

J'annexe au présent travail la liste descriptive des spécimens qui accompagnaient la lettre de M. Bell.

Plus tard j'ai encore reçu de M. Bell une Note complémentaire, contenant un petit nombre de renseignements relatifs à ces spécimens, en même temps qu'un plan de la houillère, sur lequel des lettres correspondant aux marques des spécimens indiquaient les emplacements où ils avaient été recueillis.

Les spécimens, au nombre de treize, que j'ai reçus à Woolwich ont été d'abord séchés à la température de 100° F., et passés dans un tamis de 50 mailles au pouce ($0^{m},0254$); on a ainsi éliminé les parties grossières qui parfois se rencontraient en très grande quantité dans les spécimens.

I.

On trouvera ci-après un Tableau donnant les résultats fournis par l'analyse chimique et par l'examen mécanique et microscopique des parcelles les plus fines ou tamisées de l'ensemble de ces spécimens.

TABL

Détails concernant les spécimens de poussière de houille recue

SPÉCIMENS.	SPÉCIMENS PROVENANT :	COKE, y compris la cendre.	CENDRES.	MATIÈRES volatiles, y compris l'eau.	EAU ENGAGÉE MÉCANIQUEMENT dans les spécimens et se dégageant à 300° F.	MATIÈRES VOLATILES, moins l'eau retenue mécaniquement
† K	Du sol de la courbe dans la galerie de pierre.............	78,39	14,96	21,61	2,65	18,9
L*	De la courbe dans la galerie de pierre; spécimen obtenu par grattage des échafaudages du cintre de la voûte sur laquelle la poussière était déposée; cette poussière y atteignait, en quelques places, une épaisseur de plus d'un pouce..............	79,24	12,00	20,76	3,07	17,6
† M	D'auprès de la machine de Maudlin, spécimens que l'on supposait avoir été affectés par l'explosion..................	79,55	25,31	20,45	5,28	15,1
† N	Du lit de Hutton, n° 3, chemin Sud.....................	85,50	55,41	14,50	1,81	12,6
† O	Du vieux plan incliné.......	82,21	37,43	17,79	3,63	14,1

[.

s la houillère de Seeham, les 15 et 16 novembre 1880.

PROPORTION pour 100 (approximative) de poussière de houille par spécimen. Poussière de houille contenant 10 pour 100 de cendre et 1 pour 100 d'humidité.	COULEUR des spécimens dans l'ordre du noir au gris.	PROPORTION pour 100 de poussière passant dans un tamis à 80 mailles par pouce, après avoir préalablement traversé un tamis à 50 mailles par pouce.	EXAMEN MICROSCOPIQUE.
93,39	2	98,8	Parcelles de houille scintillantes et tranchantes, de grosseurs variées, avec très peu de parcelles minérales.
95,93	2	100,0	Parcelles de grosseur uniforme, mais beaucoup plus fines que pour le spécimen K, toutes scintillantes et tranchantes avec très peu de parcelles minérales.
80,41	2	84,3	Parcelles de houille longues et minces, mêlées à des fragments de minerai.
53,78	8 gris-clair.	81,4	Un très petit nombre de grandes parcelles de poussière de houille et une petite proportion de parcelles très fines; quelques-unes paraissent avoir été modifiées par la chaleur. On y remarque en grande partie du sable fin et d'autres parcelles minérales.
69,94	4	85,7	Quelques parcelles minérales grossières et des parcelles de houille grossières, recouvertes pour la plupart de poussière grisâtre; la plus grande partie se compose de parcelles d'un vif éclat : quelques-unes des plus grosses paraissent avoir été converties en coke.

Détails concernant les spécimens de poussière de houille recue

SPÉCIMENS.	SPÉCIMENS PROVENANT :	COKE, y compris la cendre.	CENDRES.	MATIÈRES volatiles, y compris l'eau.	EAU ENGAGÉE MÉCANIQUEMENT dans les spécimens et se dégageant à 300° F.	MATIÈRES VOLATILES, moins l'eau retenue mécaniquement
P*	Du vieux plan incliné; spécimens pour la plupart obtenus par grattage de la charpente chassée par l'explosion, le surplus provenant de roches plates.	86,86	42,50	13,14	3,67	9,47
Q*	Gratté sur la pierre en arrière des portes à coulisse..........	89,15	34,22	10,85	3,67	7,18
†R	Côté extérieur de la plateforme, à long circuit, de la machine, n° 1.........	81,27	37,36	18,73	4,21	14,52
†S	Côté extérieur de la plateforme de la machine, n° 1; spécimens obtenus par grattage des étais et des pierres............	80,16	24,13	19,84	2,64	17,20
†T	Du sol du chemin d'exploitation, n° 1.....................	79,40	36,44	20,60	4,10	16,50
†U	Du sol dans la veine de pierre, puits n° 1, troisième chemin Est.	80,60	40,92	19,40	2,91	16,49
†V	Du fond; trois piliers au delà du bout de la veine de pierre, dans le troisième chemin Est, puits n° 1....................	76,55	24,87	23,45	3,21	20,24
†X	Des abris n°s 1 et 2; spécimen qui probablement avait été accumulé lentement et pendant une longue période de temps..	79,72	10,25	20,28	1,00	19,28

la houillère de Seeham, les 15 *et* 16 *novembre* 1880 (suite).

PROPORTION pour 100 (approximative) de poussière de houille par spécimen. Poussière de houille contenant 10 pour 100 de cendre et 1 pour 100 d'humidité.	COULEUR des spécimens dans l'ordre du noir au gris.	PROPORTION pour 100 de poussière passant dans un tamis à 80 mailles par pouce, après avoir préalablement traversé un tamis à 50 mailles par pouce.	EXAMEN MICROSCOPIQUE.
64,83	3	92,5	De petites dimensions et de grosseurs beaucoup plus régulières qu'en O; quelques parcelles de houille ont été modifiées par la chaleur.
73,11	3	100	Parcelles fortement agglutinées, moins scintillantes que les autres spécimens. Poussières fines paraissant y adhérer. Un grand nombre de ces parcelles ont subi l'influence de la chaleur.
69,43	7 brun grisâtre.	74,3	Très grande proportion de parcelles minérales grossières; peu de poussière de houille et beaucoup de coke.
84,23	3	94,7	Quelques parcelles assez grossières; une plus grande proportion de fine poussière de houille d'égale finesse, dont une partie a subi l'influence de la chaleur.
70,46	7 brun grisâtre.	77,9	Toutes parcelles grosses, sans exception, de houille, de coke et de minerais; point de poussière très fine.
67,17	6	80,9	Parcelles grossières de houille et de minerai avec sable fin adhérant à des parcelles de poussière de coke. Grandes variations quant aux grosseurs.
82,92	5	85,6	Parcelles grossières, surtout de houille. Une petite proportion de houille fine, quelques parcelles de bois et de paille.
99,75	1 noir.	100	Parcelles de poussière de houille, fines et très uniformes. On n'a observé aucune parcelle minérale.

En examinant le Tableau, on remarquera qu'il existe des différences considérables dans la quantité de poussière réelle de *houille*, contenue dans les différents spécimens. Le spécimen marqué X, recueilli près des abris, n'était en quelque sorte composé que de houille. En conséquence, nous prendrons ce spécimen comme représentant approximativement, dans sa composition, le type de la poussière de houille fournie par la houillère, ce qui nous donnera un élément de comparaison suffisamment exact pour la pratique (comme on le voit dans le Tableau) et ce qui nous permettra d'évaluer la proportion de poussière de houille existant dans plusieurs autres spécimens de poussière tamisée.

On voit, par cette comparaison, que la vraie poussière de houille, dans les autres spécimens, varie entre 96 et 54 pour 100 parties de poussière tamisée, desséchée à 100° F.

Les spécimens K, L provenant de la courbe dans la galerie rocheuse, près des puits n° 1 et 2, sont composés surtout de poussière de houille. Les spécimens provenant des charpentes et des pierres du côté extérieur du plateau de la machine, n° 1 (S), comme ceux d'au delà de l'extrémité du puits de la galerie rocheuse n° 1, troisième chemin Est (V), ainsi que ceux recueillis près de la machine de Maudlin (M), contiennent aussi une très grande proportion de houille. D'autre part, le spécimen provenant du lit de Hutton n° 3, chemin Sud (N), ne contient qu'un peu plus de la moitié de son poids de houille. Ce spécimen présente un intérêt spécial, comme on le verra plus loin, par rapport à l'influence qu'exerce la poussière, pour déterminer ou aggraver les explosions dans les mines de houille.

L'examen microscopique d'une partie des spécimens, opéré au fur et à mesure que nous les avons reçus, a été principalement appliqué à y rechercher les parcelles de houille qui avaient pu être modifiées par la chaleur. On

n'a pas découvert de parcelles semblables dans les spécimens K et L (provenant de la courbe de la galerie rocheuse), dans le spécimen M (recueilli près de la machine de Maudlin) dans le spécimen V (recueilli au delà du bout de la galerie rocheuse, dans le chemin Est n° 3, ni dans le spécimen X provenant des abris. Quelques parcelles du spécimen N provenant du chemin Sud n° 3, lit de Hutton, portent des traces de l'action de la chaleur, peu marquées, il est vrai ; il en est de même pour le spécimen O recueilli sur le sol du vieux plan incliné. Un petit nombre de parcelles du spécimen P, provenant du même endroit (grattées sur la charpente et sur les pierres plates), montrent, d'une manière plus convaincante, qu'elles ont été exposées à une haute température. Les cinq autres spécimens contiennent tous des parcelles converties en coke ; les proportions sont moindres dans les spécimens U (du sol du filon pierreux, n° 1, troisième chemin Est et S (provenant des étais et des pierres sur le côté extérieur du plateau de la machine, n° 1), tandis qu'elles sont considérables dans le spécimen R, provenant de la même localité, dans le spécimen Q (recueilli sur les pierres plates en arrière des portes à coulisse et dans le spécimen T (provenant du sol du chemin d'exploitation, n° 1).

Le Mémoire de M. R.-S. Wright, qui m'a été transmis en même temps que la lettre du sous-secrétaire d'État en date du 4 novembre 1880 (et qui est joint à ce rapport), indique les points qu'il est désirable de voir élucider par l'examen des spécimens de poussière. Il demande que les spécimens de poussière brûlée soient analysés et que l'on recherche si ladite poussière brûlée est :

1° La cendre ou le produit de la combustion par l'explosion du grisou; ou si elle est

2° Le résidu ou le produit de la poussière qui a été elle-même brûlée par l'explosion (avec ou sans grisou) pendant qu'elle était soulevée dans l'air.

On ne voit pas bien clairement quel sens est attribué à ces mots « brûlés par l'explosion ». Voici ce que l'on peut dire relativement à cette partie du Mémoire :

1. Quoique plusieurs parcelles de poussière de houille aient, dans un certain nombre de spécimens, montré, comme nous l'avons décrit, des caractères constatant qu'ils ont été exposés à une haute température, les deux spécimens O et R sont les seuls qui puissent être considérés comme poussière brûlée. Ceux-ci mêmes contenaient 7 et 14,5 pour 100 de matières volatiles (non compris 3,67 ou 4,2 d'eau non expulsée à 100° F.) et doivent, par conséquent, être considérés comme composés en partie de poussière non brûlée.

2. La partie supérieure ou superficielle de ces spécimens a-t-elle été attaquée par la chaleur de l'explosion, dans la position même où se trouvaient les accumulations de poussière quand elles ont été ramassées, les portions situées au-dessous n'ayant pas été attaquées? Ou bien les portions de poussière qui étaient en suspension dans l'air, au moment de l'explosion, — dont les unes partiellement enflammées contribuaient à développer et à propager cette explosion, tandis que les autres subissaient les conséquences de leur exposition à la chaleur de l'explosion, — ces portions suspendues se sont-elles déposées après l'explosion sur les surfaces de poussière non brûlée? L'une et l'autre de ces deux hypothèses expliquent également pourquoi la plupart des échantillons présentaient les traces d'une combustion incomplète et pourquoi ils contenaient une quantité notable de matières volatiles. La poussière brûlée doit, en tout cas, avoir été mélangée, pendant qu'on la recueillait, à une quantité plus ou moins grande de la poussière non brûlée, sur laquelle, dans quelques cas, elle s'était déposée ou produite, en la recouvrant seulement d'une mince pellicule.

3. L'examen chimique et microscopique des spécimens

de poussière recueillis dans la houillère de Seaham, en novembre dernier, ne nous a fourni aucune donnée permettant de conclure jusqu'à quel point on peut apprécier l'influence exercée par la poussière de houille sur la production, l'augmentation ou la transmission de l'explosion.

4. D'un autre côté, cet examen a servi à démontrer :

1° Que les spécimens de poussière recueillis sur différents points de la houillère diffèrent considérablement quant à la proportion de poussière de houille et des autres matières qu'ils contiennent, aussi bien que dans leur constitution physique.

2° Qu'après l'explosion, de la poussière transformée en coke ou partiellement brûlée se trouvait, mais évidemment en petite proportion, sur différents points très éloignés les uns des autres, et dans différentes directions, comme dans le spécimen U provenant des environs de l'extrémité de la galerie de pierre, puits n° 1, P du vieux plan incliné, R du chemin Sud, lit de Hutton, et T du chemin d'exploitation n° 1.

3° Que les spécimens de poussière K, L et M, recueillis à dessein dans la courbe de la galerie de pierre et auprès de la machine de Maudlin, c'est-à-dire aux lieux les plus rapprochés du point où l'on a tiré le coup qui a été accompagné par l'explosion, n'ont fourni aucune preuve qu'ils aient été soumis à une haute température.

Quant à ce qui concerne les points 1° et 2°, A, du mémoire de M. Wright, aucun examen chimique ou microscopique n'a pu fournir aucune indication sur la différence caractéristique qui peut exister entre « la cendre ou le produit de la poussière brûlée par une explosion de grisou, et la poussière qui a elle-même été brûlée (par explosion?) avec ou sans grisou, pendant qu'elle flottait dans l'air ». Si, dans ce dernier cas, la quantité de poussière suspendue dans l'air (avec ou sans grisou) est telle que l'oxygène atmosphérique soit au moins en proportion

suffisante pour brûler les parties constitutives inflammables des parcelles de houille, ces dernières *pourront* être *complètement* converties en coke et même *en cendres*. Toutefois l'intégrité du résultat doit en grande partie dépendre de l'inflammabilité et de la finesse de la poussière, ainsi que de la rapidité de l'explosion et surtout de la quantité de chaleur développée. Quoi qu'il en soit, il est plus que probable qu'une grande proportion de poussière de houille suspendue dans l'air, au moment d'une explosion de grisou ou d'une explosion produite par le seul intermédiaire de la poussière de houille, ne serait que partiellement convertie en coke, et que des dépôts de poussière de houille exposés à la chaleur et à la flamme d'une explosion de grisou se comporteraient de même.

Dans ce dernier cas, si l'on avait affaire à de la houille grasse et que la poussière ne contînt que peu de matière étrangère à la houille, la poussière partiellement réduite en coke pourrait former une croûte ou un conglomérat. Mais la non-existence de semblables agrégations dans les spécimens recueillis à la houillère de Seaham ne peut pas être acceptée comme prouvant positivement que cette action particulière de la chaleur ne se soit pas produite sur les points où les spécimens ont été recueillis. Cette absence d'agglomérats ne fournit aucune indication positive de ce genre, car le coke de poussière, s'il s'était formé, aurait très bien pu être ensuite brisé et ramené à l'état de poussière pendant la manipulation et le transport des spécimens.

Les dix plus importants spécimens de poussière, envoyés de Seaham à Brynn, sont arrivés dans un état plus ou moins complet d'humidité, et, comme les moyens pour obtenir une dessiccation convenable, sans recourir à une chaleur excessive, faisaient défaut à la houillère, on les a envoyés à Woolwich où ils ont été desséchés avec soin

dans une étuve à haute température, à la fonderie de bombes de l'Arsenal royal, puis séparés, par tamisage, des parcelles les plus grossières ; les spécimens tamisés ont été ensuite emballés de manière que l'humidité n'y pût pénétrer et retournés à Brynn pour être soumis aux expériences. Ce sont les spécimens marqués † dans le Tableau descriptif. Des portions plus petites avaient été reçues et examinées à Woolwich.

Les spécimens ont été soumis à des essais comparatifs non seulement entre eux, mais aussi avec d'autres spécimens de poussière de houille provenant de différentes houillères dans lesquelles de graves explosions s'étaient produites récemment. On comparait les quantités de chaque spécimen qu'il fallait introduire dans un mélange d'air et de grisou pour que le mélange fît facilement explosion au contact de la flamme découverte d'une lampe de Davy. Dans d'autres expériences, la quantité de chaque spécimen et d'air restant le même, on faisait varier la proportion de grisou.

Par ce moyen digne de confiance, on a pu établir une sorte d'échelle présentant le degré de sensibilité ou de nocuité de chaque spécimen. Cette échelle est donnée dans la seconde Partie de ce Rapport.

II.

Faraday et Lyell ont, les premiers, appelé l'attention sur l'influence que les dépôts de poussière de houille peuvent exercer sur l'amplitude des explosions de grisou ; ces observations datent de 1845 ; en 1867, M. Verpilleux a fait, en France, quelques expériences sur ce sujet. Il est arrivé à cette conclusion que la poussière de houille joue un rôle important dans les explosions des houillères. En 1875, à propos d'une enquête sur la nature et la cause d'une explosion qui s'était produite, l'année précédente, dans la houil-

lère de Campagnac, et dans une partie de cette houillère où le grisou n'avait jamais été remarqué, M. Vital a étudié la question d'une manière plus complète, au moyen d'expériences en petit. A cette occasion, le surveillant fit l'essai de l'air avec la lampe de Mueseler, un instant avant que l'on fît jouer la mine.

Après le premier coup de feu, on chargea un second trou. La fusée ayant été allumée, les hommes se mirent à l'écart. Au bout de quelques secondes, une violente explosion se produisait, et les hommes virent une grande flamme rouge compacte s'avancer sur eux. Après avoir examiné la nature de la poussière recueillie dans la mine, M. Vital fit quelques expériences spéciales pour vérifier si et jusqu'à quel point la flamme provenant d'une petite charge de poudre peut s'allonger quand elle est projetée dans un air contenant de la poussière fine de houille en suspension. De ces expériences, reproduisant en petit ce qui se passe quand on fait jouer la mine dans une houillère, M. Vital conclut que la poussière fine de houille, très riche en parties constituantes volatiles (inflammables), prendra feu quand elle aura été soulevée par une explosion, et que les diverses portions du nuage de charbon suspendu dans l'air de la mine constituent avec l'air de cette mine autant de mélanges explosibles que la flamme gagnera tour à tour, l'intensité ou la violence de l'incendie étant de beaucoup influencée par les caractères physiques (finesse, etc.) de la poussière. Il a aussi démontré qu'une explosion de grisou, tout en se produisant d'une manière presque instantanée, enflamme ou décompose une petite quantité de poussière de houille soulevée par l'explosion, et que son action explosive se propage ainsi après que l'explosion du grisou a cessé. Peu de temps après les recherches de M. Vital sur ce sujet, M. W. Galloway a commencé sur une grande échelle une série d'expériences très intéressantes, ayant pour objet de déterminer l'in-

fluence de la poussière dans les explosions des houillères, et il a communiqué à la Société royale, en 1876 et 1879, dans deux Rapports, les résultats qu'il a obtenus. Les conclusions auxquelles M. Galloway a été amené par les expériences décrites dans son premier Mémoire semblaient prouver qu'un mélange d'air et d'une certaine poussière de houille (qui avait été soumise à l'analyse chimique et à des expériences pratiques) n'était pas inflammable à la pression et à la température ordinaires, mais que la présence, dans l'air, d'une très petite quantité de grisou, que les observateurs les plus expérimentés ne sauraient pas signaler au moyen de la lampe de Davy, rendaït cette poussière inflammable, et la faisait brûler avec une flamme rouge fuligineuse. Par conséquent une explosion, quelle qu'en soit l'origine, pourrait, si elle se produisait dans une mine sèche et poudreuse, atteindre les parties éloignées de l'exploitation où la présence du grisou n'était aucunement soupçonnée. Voilà, du moins, ce qui était inféré de ces résultats.

Dans son second Mémoire, M. Galloway démontrait que l'air de retour d'une mine où se produit une quantité considérable de grisou peut être rendu inflammable par l'addition d'une quantité considérable de poussière de houille; exemple cité : Llwynypia Colliery. L'air de cette houillère, d'après M. Galloway, contenait approximativement 2 à 2 $\frac{1}{2}$ pour 100 de grisou. M. Galloway a aussi décrit des expériences desquelles il paraît résulter que la flamme produite par une explosion de grisou sur un point particulier de la mine peut être propagée, du moins dans une certaine mesure, par la poussière que l'explosion a soulevée et répandue dans l'air circulant à travers la mine, même quand cet air est complètement exempt de grisou.

L'appareil imaginé par M. Galloway pour ses dernières expériences est fort ingénieux, mais on peut se demander si de petites quantités de grisou ne se sont pas échappées,

avant l'explosion, de la partie de l'appareil dans laquelle le mélange gazeux était préparé et enflammé, pour gagner le canal où de la poussière de houille était suspendue et où était projetée la flamme de l'explosion.

Des expériences importantes ont été entreprises, et elles se poursuivent encore, à la houillère de Harton, sous la direction de M. Lindsay Wood et du professeur Frere Marreco, et aussi aux forges de *Broad Oaks,* par une Commission de l'Institut d'ingénieurs de Chesterfield et Derbyshire, sur la manière dont se comporte l'air lorsqu'il contient de la poussière de houille en suspension et animée de vitesses différentes, et qu'elle est exposée aux effets d'une lampe ou d'une flamme de gaz, ou encore à la flamme produite par la combustion d'une petite charge de poudre, opérée avec une arme à feu, dans une atmosphère chargée de poussière. Les appareils employés dans ces expériences et dans quelques-unes de celles de M. Galloway ont, en général, de l'analogie entre eux quant au principe de construction; ils diffèrent cependant sous le rapport des dimensions et de quelques autres détails. Ils se composent en général de longues boîtes en bois et de tuyaux ou galeries munies d'ouvertures pour les observations; des portes de sûreté, des clapets ou tous autres arrangements convenables préservent l'appareil des dégâts des explosions; des appareils spéciaux servent à produire des courants d'air à différentes vitesses, ainsi que des prises d'air mélangé de gaz d'éclairage ou de grisou dans des proportions déterminées; dans quelques circonstances, il y a des dispositions permettant d'élever la température de l'air qui passe dans la boîte ou le canal et d'admettre des poussières de houille dans l'appareil, de manière qu'elles puissent être entraînées et tenues en suspension dans le courant d'air et de gaz. On s'est aussi servi de ces appareils pour d'autres essais: on se proposait d'obtenir des notions comparatives sur la force exercée par des explosions différentes.

La hauteur et la largeur des canaux ou galeries employées par les différents expérimentateurs ont varié depuis 12 sur 6 jusqu'à 18 sur 15. La longueur présentait aussi des différences notables. M. Galloway a employé des tuyaux depuis 19 pieds ($5^{m},79$) jusqu'à 80 pieds ($24^{m},38$) de long. Dans les expériences de Harton, la longueur de la galerie était de 42 pieds ($12^{m},80$) depuis la trémie à poussière, et il y avait une galerie parallèle (galerie de retour) de 39 pieds ($11^{m},89$) de long. Dans l'appareil employé à Chesterfield, la longueur de la galerie, depuis la trémie, était d'environ 62 pieds ($18^{m},90$).

Il ne paraît pas qu'aucune preuve ou indication décisive de la propagation de la flamme par la poussière de houille ait été obtenue, dans les nombreuses expériences faites à la houillère de Harton, par l'exposition de flammes découvertes, dans un courant d'air chargé de poussière de houille, par des coups tirés avec un petit canon placé de différentes manières dans les mêmes courants d'air, ces coups de canon représentant des coups de mine.

D'un autre côté, la Commission de Chesterfield croit, ce me semble, avoir prouvé, d'une manière indiscutable, que la flamme parcourait un mélange de poussière de houille et d'air même en l'absence de toute trace de grisou.

Il y a une source de gaz de puits (*pit gas*) à la houillère de Garswood Hall, de MM. Smethurst, Hoyle et Grime, à Brynn, près de Wigan. Ce gaz, qui arrive en abondance et sans interruption, a été utilisé par M. William Smethurst dans des expériences concluantes sur la manière dont se comportent les différentes lampes de sûreté dans les mélanges de gaz explosible. M. Smethurst employait des appareils à peu près semblables à ceux que nous avons décrits.

La Commission royale des accidents de mines a aussi profité de cette prise de gaz. Des appareils et des aides ont été gracieusement mis à sa disposition par M. Smethurst,

pour des expériences suivies sur la valeur comparative des différentes lampes de sûreté. Cette Commission employait, à cet effet, un appareil du genre de ceux que nous avons décrits. Pour l'usage que l'on avait en vue, des tuyaux ou galeries de grande longueur n'étaient pas nécessaires. L'installation générale était peu compliquée, mais on avait pris de grandes précautions pour assurer la régularité et l'uniformité, dans la vitesse, des courants d'air employés, dans les proportions de gaz mêlé à l'air et dans la perfection de leur mélange. La Commission constata avec satisfaction, dans ses Rapports officiels, que l'appareil dont elle s'est servi laissait peu à désirer.

Diverses modifications ont été apportées à cet appareil, pour l'approprier à des expériences que je voulais faire sur les spécimens de poussière de Seaham et sur la poussière de houille qui est maintenant l'objet des recherches de la Commission.

La galerie ou tuyau (sur une longueur d'un pied, il jauge environ un pied cube) a été augmentée en longueur jusqu'à ce que la distance entre la trémie, ou tambour servant à tamiser le poussière, et l'arbre vertical de l'extrémité, dans lequel passe le jet de vapeur par lequel le courant est établi et maintenu à la vitesse voulue, soit de 28 pieds (8^m,53). En outre, pour élever dans la galerie le courant d'air à la température d'un atelier de houillère, on a fait passer la prise d'air dans les tubes d'une grande chaudière tubulaire, qui étaient chauffés par la vapeur, de manière à obtenir pour l'air, passant avec une vitesse réglée entre 100 et 1000 pieds (30^m,48 à 304^m,80) par minute, une température de 75° à 85° F., même dans la rigoureuse saison d'hiver pendant laquelle ont été faites une partie de ces expériences.

Dans les expériences faites avec cet appareil, sur les spécimens de poussière provenant de la houillère de Seaham,

on a employé les sources de chaleur dont voici le détail :

1° Une lampe découverte de Davy ou de Mueseler garnie d'une longue mèche, de manière à produire une grande flamme; un petit écran de métal en feuille protégeait cette flamme lorsqu'elle était exposée à des courants d'air rapides et l'empêchait de s'éteindre.

2° Un fort jet de gaz, alimenté par du gaz de mine et fournissant une large flamme de 3 à 4 pouces de long; il était aussi protégé par un écran placé immédiatement au devant du jet de gaz.

3° Un petit canon muni d'une fusée électrique à la culasse et chargé de 80 grains ($5^{gr},2$) de poudre fine. On avait assuré la régularité de la force d'explosion des charges de poudre par un moyen simple de confiner ces charges ou de fermer la gueule du canon. Quelquefois celle-ci faisait face au courant, d'autres fois sa position était retournée. Dans quelques expériences on n'a employé que ce seul petit canon; dans d'autres, on a placé dans la galerie deux canons à quelque distance et en face l'un de l'autre et on les a tirés l'un après l'autre, à intervalles tantôt éloignés, tantôt rapprochés.

4° Une charge de 400 grains (26^{gr}) de poudre, à l'air libre, placée sur le plancher de la galerie, charge consistant en 390 grains (25^{gr}) de poudre de mine comprimée et 10 grains ($0^{gr},65$) de poudre de chasse, la seconde étant destinée à enflammer rapidement la première. La charge était allumée au moyen de l'électricité.

5° Une charge de 200 grains (13^{gr}) de poudre comprimée, contenant une petite quantité de poudre de chasse, disposée comme au n° 4.

6° Une charge de 400 grains (26^{gr}) de poudre de chasse disposée comme au n° 4.

7° Une charge de 300 grains ($19^{gr},5$) de coton-poudre non comprimé, placé sur le plancher de la galerie; on enflammait cette charge par l'électricité. Le coton-poudre

a été employé, parce que son inflammation subite développe un puissant volume de flammes qui ressemblent beaucoup à celles produites par l'ignition des mélanges explosifs de grisou et d'air.

Le gaz naturel qui sort de la mine de Wigan, de 9 pieds (2^m,74), et qui a servi dans les expériences faites à la houillère de Garswood Hall, est ce qu'on appelle communément *a sharp gas* (un gaz fin); espèce connue sous le nom de *silver gas* (gaz d'argent). Sa présence dans l'air, en quantité suffisante, est annoncée par un allongement et pointement de la flamme de la lampe de sûreté, de plus petites proportions, telles que celles indiquées, selon quelques descriptions de grisou, par de petits chaperons bleus sur la flamme d'une lampe de Davy, ne font pas varier la longueur de la flamme. Des observateurs très expérimentés peuvent seuls constater les effets que produit sur la flamme de la lampe une quantité de 2,5 pour 100 de ce gaz mélangé à l'air.

Dans des expériences faites avec des courants dont la vitesse avait été réglée de 200 à 1000 pieds (61^m à 305^m) par minute, on a allumé des mélanges contenant 3,5 pour 100 de ce gaz (l'explosion produite était faible) au moyen d'une lampe de Davy découverte ; quelquefois ces mélanges se sont enflammés presque immédiatement en atteignant la paroi de la galerie où la flamme était placée; d'autres fois, cinq ou dix secondes après le contact du mélange gazeux et de la flamme, l'inflammation générale du mélange était précédée par des flammes qui couraient en avant de la lampe. Dans deux ou trois expériences, un mélange de gaz, contenant seulement 3 pour 100 de grisou, s'est enflammé complètement après que le courant eut passé quelque temps, mais dans cette circonstance on peut croire que d'autres conditions (nous les mentionnerons tout à l'heure) ont déterminé l'inflammation du mélange. Avec un courant n'ayant qu'une vitesse de 100 pieds (30^m,47)

par seconde, il ne se produit aucun allongement de la flamme quand le mélange ne contient que 3 pour 100 de gaz. La proportion ayant été portée à 3,25, on a observé une flamme vacillante très faible; celle-ci s'est allongée quand la proportion a été augmentée jusqu'à 3,50. Avec 3,75 pour 100, la flamme de la lampe se prolongeait quelquefois par intermittences en une flamme léchante, dont la grandeur augmentait quand la quantité de gaz était portée à 4 pour 100; et quand on a porté l'augmentation à 4,25 (dans une expérience, et à 4,50 dans l'autre) la flamme a rapidement augmenté de grandeur, remplissant la galerie, en avant de la flamme de la lampe; finalement il se produisit une inflammation générale du mélange gazeux qui occupait la galerie.

Dans un appareil que l'on avait disposé (à Woolwich) pour exposer des mélanges de gaz d'éclairage et d'air, avec ou sans poussière, mais *parfaitement calmes*, à l'action d'éclairs de flamme (on les produisait en enflammant par l'électricité de petites quantités de coton-poudre), on n'a obtenu aucun résultat avec des mélanges de 3 et 4 pour 100 de gaz, et une faible explosion a été obtenue avec un mélange contenant 4,25 pour 100. Il paraît néanmoins que, dans des courants de vitesse considérable ou modérée, un mélange contenant 3,5 pour 100 du gaz de mine particulier employé s'enflamme au contact de la flamme de la lampe de sûreté, la flamme marchant contre le courant avec explosion légère, tandis qu'avec une faible vitesse, ou dans une atmosphère tranquille, il faut de 4 à 4,5 pour 100 de gaz d'éclairage ou de ce gaz de mine pour produire un résultat semblable.

On a fait une série d'expériences, de manière à pouvoir en comparer les résultats, à tous égards, aussi exactement que possible, sur dix spécimens de poussière desséchée de Seaham, suspendue dans des courants ayant, pour chaque expérience, une vitesse de 600 pieds ($182^m,87$)

par minute et une température d'environ 80° F. Une lampe découverte de Davy, dont la flamme était protégée par un écran, était placée dans la galerie à 12 pieds (3^{m},66) de distance du point où le courant rencontrait le nuage de poussière. Celui-ci était toujours maintenu au maximum qui pouvait être obtenu par la disposition employée pour l'alimentation de poussière. Dans deux ou trois circonstances, la quantité de poussière était comparativement petite, et par conséquent elle n'a pas pu être maintenue pendant un laps de temps aussi long que dans d'autres expériences, mais les résultats généraux obtenus ont été suffisamment décisifs pour permettre la classification des poussières sous le rapport de la rapidité avec laquelle ils provoquaient l'ignition d'un tel mélange gazeux, lorsque la flamme découverte de la lampe n'accusait aucune tendance à l'enflammer avant qu'on l'eût mélangé avec cette poussière, ou, en d'autres termes, sous le rapport de la proportion de grisou nécessaire pour transmettre les propriétés explosives à un mélange d'air et de poussière. Ce que l'on pourrait nommer l'*ordre de sensibilité* des échantillons de poussière sous ce dernier rapport est représenté, dans le résumé suivant, par un Tableau, dans lequel les échantillons de poussière sont indiqués par leurs lettres respectives ; ce Tableau donne également l'ordre de richesse en houille et de finesse des échantillons de poussière, aussi bien que leur classement sous le rapport de leur degré de résistance à la chaleur à laquelle ils ont été exposés, en tant que ce degré de résistance a pu être déterminé par l'examen microscopique de petits spécimens.

TABLEAU II.

ORDRE de richesse en houille.	ORDRE de finesse.	SENSIBILITÉ pour la chaleur.	ORDRE de sensibilité.	DÉSIGNATION et origine des échantillons.
X } très	X } sans grande	X }	X K	X. Abris.
K } riches.	K } différence.	K } aucune	S	K. Sol de la courbe dans la galerie de pierre.
S	S }	M } apparence.	N	S. Plateau de la machine, n° 1, en dehors des étais et des pierres.
V	O V	V }	M R U V	N. Lit de Hutton, n° 3, chemin Sud.
M	M	N } douteuse.	O T	M. Près de la machine de Maudlin.
T		O }		R. Côté extérieur du plateau de la machine, n° 1.
O R	N	S		U. Filon pierreux, puits n° 1, troisième chemin Est.
U	U	T		V. Au delà du bout du filon de pierre, puits n° 1, troisième chemin Est.
N	T	U		O. Ancien plan incliné.
N	R	R maxima.		T. Chemin d'exploitation n° 1.

Les poussières les plus impressionnables à la chaleur, qui sont en même temps les plus riches en houille et les plus fines, produisent des mélanges explosibles avec un air qui contient seulement 2,5 pour 100 de grisou. Celles qui s'en rapprochent le plus sous le rapport de l'impressionnabilité à la chaleur (du reste elles n'en diffèrent pas beaucoup) les suivent aussi de très près sous le rapport de la richesse en houille et de la finesse, mais la plus rapprochée (elle ne diffère en sensibilité que de très peu avec la précédente) c'était la poussière que l'examen chimique démontrait la plus pauvre en houille (elle contenait presque la moitié de son poids de matières non combustibles). Cette poussière, quoiqu'elle ne fût pas, comme les précédentes, d'une finesse uniforme, était cependant très uniformément répartie dans la longueur du courant d'air qui la transportait; 2,75 de grisou suffirent pour produire, avec elle, un mélange qui fit explosion au contact de la flamme de la lampe. Pour les six autres spécimens, quatre peuvent être rangés dans une même catégorie, comme étant moins impressionnables que ceux précédemment décrits. On verra qu'ils diffèrent entre eux tant sous le rapport de la richesse en houille que pour les proportions de très fine poussière qu'ils contiennent. Finalement, il y a deux spécimens sensiblement moins impressionnables que ces derniers; ils ne présentent aucune différence très sensible avec l'un ou l'autre des quatre précédents spécimens, au point de vue de la richesse en houille. Mais ils ne se maintiennent pas en aussi grande quantité et aussi régulièrement en suspension dans un courant d'air que les précédents. Ces six spécimens forment plus ou moins rapidement des mélanges explosifs, quand ils sont en suspension dans un air contenant 3 pour 100 de grisou.

On verra, d'après le résumé comparatif, sous forme de Tableau, que, quelques-uns de ces spécimens ayant été par leur position plus ou moins impressionnés par la chaleur,

tandis que d'autres n'y étaient pas exposés, cette circonstance ne semble avoir eu aucune influence bien définie sur la sensibilité comparative des différents spécimens. Un examen des poids spécifiques des divers échantillons de poussière montre que les plus sensibles ont la moindre densité et contiennent les moindres proportions des matières étrangères minérales plus lourdes que la houille; en effet, la densité de X était égale à 1,41, de K à 1,50 et de S à 1,47. Mais, par rapport aux autres spécimens, on ne voit aucune relation bien précise entre leur poids spécifique et leur sensibilité. Ainsi, prenons les deux poussières les moins sensibles : O a un poids spécifique de 1,53, tandis que celui de T est de 1,72. Le spécimen N, qui contient une si grande proportion de matières non combustibles, et qui est le troisième sous le rapport de la sensibilité, est celui de tous les spécimens qui a le poids spécifique le plus considérable (1,89).

En soumettant des poussières provenant d'autres houillères aux mêmes expériences comparatives que celles qui ont été appliquées à la poussière de Seaham, on a trouvé d'abord que la moins impressionnable de ces dernières l'était encore tant soit peu moins que celle de deux spécimens provenant des houillères de Madeley et Leycett (puits Fair Lady). Un fort courant d'une de ces poussières dans un air ne contenant que 2 pour 100 de gaz, et animé d'une vitesse de 600 pieds (182^{m}) par minute, prit feu presque au moment même où il toucha la flamme de la lampe, et une inflammation générale du mélange succéda très rapidement au premier éclair de flamme produit en avant de la lampe. Un autre spécimen donna le même résultat, quand la proportion de grisou fut portée à 2,25 pour 100. Des spécimens de poussière des houillères d'Abercarn, Blantyre et Newport ont été trouvés aussi impressionnables que les spécimens les plus impressionnables de Seaham, tandis que des spécimens pro-

venant de la houillère de Penycraig correspondaient, sous ce rapport, à ceux des spécimens de Seaham qui ont le second rang, mais produisaient des explosions plus violentes qu'aucun de ceux-ci, quand on enflammait des mélanges de poussière et d'air contenant 2,75 à 3 pour 100 de grisou.

Quoique l'on ait mis les plus grands soins à rendre uniforme dans les différentes expériences l'afflux des divers spécimens de poussière dans le mélange de gaz et d'air, des différences inévitables se sont produites dans la rapidité de cet afflux, et il est hors de doute que ces mêmes variations ont, dans quelques cas, influencé la rapidité avec laquelle le mélange de poussière et de gaz entrait en combustion. Néanmoins, des expériences répétées sur tel ou tel spécimen de poussière ont démontré que les résultats étaient généralement dignes de foi, et cette conclusion a été confirmée par l'étroite concordance des résultats obtenus avec des spécimens de poussière de caractère semblable.

Les spécimens de Leycett correspondaient exactement, en ce qui concerne les caractères chimiques et la densité, à la poussière de Seaham provenant des abris; leur impressionnabilité était cependant un tant soit peu plus grande. Il est possible de l'attribuer à ce qu'elles passaient mieux et plus régulièrement dans le courant d'air, et peut-être aussi à des propriétés physiques particulières. A dire vrai, tandis que la richesse de la poussière en houille, ou sa plus grande inflammabilité, influe sur la rapidité et par conséquent sur la violence de l'explosion d'un mélange de gaz et de poussière, contenant des quantités convenables de grisou, les caractères physiques et l'état moléculaire (légèreté, porosité et état de division) contribuent évidemment, plus que la richesse en houille ou la combustibilité du spécimen de poussière, à déterminer la rapidité relative avec laquelle cette poussière provoque l'inflammation d'un mé-

lange de gaz non susceptible d'ignition par lui-même, toutes choses égales d'ailleurs, et à régler la proportion de gaz nécessaire pour produire, avec cette même poussière, un mélange qui s'enflammera et communiquera le feu en entrant en contact avec la flamme. Ce qui le démontre d'une manière frappante, c'est ce fait, que le spécimen de poussière de Seaham, qui contenait la plus petite proportion de houille, puisque presque la moitié de son poids consistait en matières non combustibles, prend rang, pour la sensibilité, immédiatement après les spécimens qui sont presque entièrement ou en grande partie composés de houille.

Les résultats que j'ai obtenus avec cette poussière particulière m'ont engagé à rechercher si un mélange de grisou et d'air, non inflammable par lui-même, pourrait être enflammé par la flamme d'une lampe, lorsqu'on viendrait à suspendre dans ce mélange une fine poussière flottant librement, mais *complètement incombustible,* et non susceptible de changer chimiquement sous l'influence d'une haute température. La poudre qui répondait le mieux à ces conditions, et que je pouvais me procurer le plus facilement quand je me suis décidé à faire cette expérience, était la magnésie calcinée. Un mélange gazeux, contenant 3 pour 100 de grisou, fut amené à passer sur la flamme d'une lampe avec une vitesse de 600 pieds ($182^{m},87$) par minute; aucun résultat ne se produisit. On mit alors de la magnésie calcinée en suspension dans le courant; quelques secondes après que ce mélange eut commencé à passer sur la lampe, on vit se produire de longs éclairs de flamme, et l'inflammation se propagea rapidement dans toute la galerie en produisant une faible explosion. Avec seulement 2,75 pour 100 de gaz, on obtint des résultats absolument semblables; toutefois l'inflammation *générale* succédait un peu moins rapidement à la première production des éclairs en avant de la flamme de la lampe. Avec un autre spécimen de magnésie calcinée, qui n'était

pas tout à fait aussi léger que le premier, un résultat analogue fut obtenu au moyen d'un mélange contenant 3 pour 100 de grisou.

Quand, dans une atmosphère tranquille, contenant 2,5 pour 100 de gaz d'éclairage, on eut suspendu une des poussières les plus impressionnables de Seaham (K), il se produisit une inflammation du mélange, mais sans explosion. Un résultat analogue s'est produit par suspension de magnésie calcinée dans une atmosphère tranquille contenant 3 pour 100 de gaz.

On verra, par ces résultats, que la magnésie, poudre essentiellement incombustible, a le pouvoir de déterminer l'inflammation d'un mélange, ininflammable lui-même, de grisou ou de gaz d'éclairage et d'air, et que ce pouvoir est inférieur de très peu à celui du plus inflammable et du plus sensible des spécimens de poussières de Seaham.

Ces résultats remarquables m'ont amené à essayer un certain nombre d'autres poudres ou poussières non combustibles, non susceptibles d'être modifiées chimiquement par une chaleur comme celle à laquelle elles seraient exposées dans la flamme d'une lampe (telles que le kaolin, le silex en poudre et d'autres formes de silex, la pierre ponce, la poussière d'ardoise, etc.). Les résultats ont été analogues à ceux fournis par la poudre de magnésie, mais plus ou moins modifiés par les différences dans la densité ou les autres caractères physiques des poussières. Dans des expériences faites avec des courants d'une vitesse de 1000 pieds ($304^{m},79$), l'effet de n'importe quelle poussière déposée dans le fond ou près des parois de la galerie a été de provoquer l'inflammation *instantanée* d'un mélange de gaz à 3,5 pour 100, au contact de la flamme de la lampe, par le fait même des parcelles de poussière transportées par le courant, et, dans quelques circonstances, le même résultat a été obtenu avec des mélanges de gaz de 3,25 à 3 pour 100. De ces résultats il ressort que l'in-

flammation, après des intervalles de temps plus ou moins prolongés, de courants de mélanges gazeux de ce genre, quand ils passent sur une petite flamme de lampe (comme on l'a vu dans la première partie de ce Rapport), doit être attribuée à l'influence de petites parcelles de poussière qui se trouvent accidentellement en suspension dans le courant et sont précipitées dans la flamme. Ces petites parcelles de poussière, en devenant subitement incandescentes au contact de la flamme, doivent localiser et, par conséquent, augmenter la chaleur sur ces points; elles doivent donc déterminer ainsi l'inflammation des gaz très dilués par l'air. Il est évident que le même effet doit être amplifié quand un *nuage* de très fine poussière en suspension dans un mélange de gaz passe à travers la flamme; cet effet est démontré par l'espèce d'auréole, formée de parcelles incandescentes, qui entoure la flamme de la lampe dans ces conditions; on peut, par ces considérations, expliquer suffisamment comment la poussière provoque l'inflammation de mélanges formés de très petites quantités de grisou avec l'air. On peut conclure toutefois, de certains phénomènes observés dans les expériences avec des poudres non combustibles, que les corps solides, finement divisés et chauffés, peuvent probablement contribuer très efficacement par un mode d'action fort différent, à déterminer l'ignition de mélanges de gaz qui ne sont pas susceptibles de s'enflammer par l'application de la flamme seule.

Ce sujet exige de plus amples recherches; elles seront exécutées par les soins de la Commission royale des accidents de mines. Quoi qu'il en doive advenir, les expériences que j'ai faites, dans des mélanges de grisou, avec les poussières de Seaham et ultérieurement avec d'autres poussières, ont pleinement confirmé les faits déjà en partie parfaitement établis par les expériences de M. Vidal et de M. Galloway : que la poussière de houille dans les mines provoque en grande partie, étend et aggrave

les explosions dues au grisou, à cause de la disposition à l'inflammabilité que présentent les combustibles réduits en poudre fine, et de la facilité avec laquelle ils sont entraînés par les courants d'air et y restent en suspension, et que par conséquent, cette poussière, dans les mines, peut aisément se comporter soit comme un corps brûlant vite et violemment, soit par l'intermédiaire du grisou, comme un agent explosif, même dans le cas où le grisou se trouverait en proportion telle que, par lui-même, il n'offrirait aucun danger.

Les expériences ont démontré, en outre, que dans les mines de houille la *poussière*, abstraction faite de l'inflammabilité qu'elle peut posséder, comme étant formée, en grande partie, de houille (et par laquelle elle influe plus ou moins sérieusement en augmentant la force des explosions, la chaleur et le feu causés par elles), peut exercer une action distincte, comme solide finement divisé, en déterminant l'ignition de mélanges de grisou en très petites proportions dans l'air, et conséquemment en produisant des explosions qui, bien que faibles en premier lieu, peuvent acquérir une plus grande force au moyen de la poussière de houille que la première ignition du mélange de gaz soulève et met en œuvre.

Dans les expériences avec la poussière de houille, dont les résultats sont donnés dans ce Rapport, on a vu qu'une petite proportion, environ 2 pour 100 de grisou dans l'air, dans des courants animés d'une vitesse modérée (600 pieds ou 183^{m} par minute), peut devoir son ignition à la présence de la poussière de houille, ou, ce qui a la même importance quant aux résultats, qu'une petite proportion de grisou *peut déterminer l'ignition de la poussière de houille et la propagation de la flamme par cette poussière.*

Par quelques expériences faites dans des courants animés d'une très petite vitesse (100 pieds ou $30^{m},48$ par minute) avec la plus impressionnable des poussières de

houille que nous ayons employées (celle de la houillère de Leycett), on a trouvé que, quand un mélange contenant seulement 1,25 pour 100 de gaz et chargé de cette poussière entre en contact avec la flamme découverte d'une lampe, cette dernière se trouve comme entourée d'une puissante auréole de flammes, remplie de parcelles de poussière incandescentes.

La proportion de gaz ayant été portée à 1,5 pour 100, il s'est produit immédiatement une forte étincelle qui s'est transformée bientôt en une grande flamme, et, après un court laps de temps, le mélange de poussière et d'air avec cette petite quantité de grisou s'est enflammé d'un bout à l'autre de la galerie.

Dans son premier Rapport adressé à la Société royale, M. Galloway décrit une série d'observations relatives à l'effet produit par divers mélanges de grisou d'une espèce particulière sur la flamme de la lampe de sûreté, laquelle, malgré les efforts persistants d'un grand nombre d'intelligents inventeurs qui ont essayé de trouver une méthode sûre et pratique de déterminer *sous terre* la proportion de grisou contenu dans l'air des mines, n'en reste pas moins le seul moyen de signaler la présence du grisou et d'en estimer grossièrement la quantité. Ces observations démontrent qu'il est au moins extrêmement difficile de découvrir dans l'atmosphère d'une mine une quantité de grisou aussi petite que 2 pour 100, et dernièrement cette conclusion a été parfaitement confirmée par le témoignage de M. Galloway dans l'enquête relative à la catastrophe de Penycraig. D'après cette déposition, « il n'est possible qu'à l'œil le plus exercé de découvrir dans l'air une proportion de grisou aussi petite que 2 pour 100, et cela ne lui est possible qu'avec l'aide d'une lampe de verre bien nettoyée et munie d'une bonne mèche et de bonne huile. La grande majorité des mineurs et de tous les ouvriers

assureraient que l'air de retour d'une houillère, ainsi constitué, *est entièrement exempt de gaz* ».

L'exactitude de la déclaration de M. Galloway a été confirmée par des hommes ayant une grande expérienc des mines de houille, près desquels j'ai pris des informations à cet égard.

Il paraît donc que la proportion de grisou nécessaire pour déterminer l'ignition de ce que l'on peut appeler la poussière *impressionnable* de houille, au moyen de la flamme découverte d'une lampe de Davy, et pour *provoquer la propagation de la flamme* par cette poussière, est inférieure à celle que les observateurs les plus exercés et les plus scrupuleux peuvent découvrir dans l'atmosphère d'une mine par les moyens connus jusqu'à présent. Même avec des poussières moins impressionnables (celle de Seaham, par exemple), la proportion de gaz nécessaire pour préparer ce résultat est si petite, qu'il est douteux que l'on puisse la découvrir, principalement avec les espèces particulières de grisou qui ne produisent pas de *capuchons* sur la lampe de sûreté.

On peut objecter que, dans les expériences spéciales telles que celles qui ont été entreprises sur la poussière de houille par M. Galloway, par la Commission de Chesterfield, par les expérimentateurs de Hatton et par moi-même, la quantité de poussière de houille suspendue dans l'air surpassait de beaucoup celle qui existe dans les chemins les plus poussiéreux des houillères, à quelque moment que l'explosion puisse être provoquée par l'action combinée du grisou et d'une petite quantité de poussière. Mais de nombreuses observations faites au cours de ces expériences ont démontré que même de petites quantités de poussière peuvent, dans des conditions favorables, provoquer l'ignition de mélanges de grisou de telle nature, qu'en l'absence de cette cause ils échapperaient à l'ignition.

D'ailleurs, le promoteur de l'inflammation, dans les expériences que nous avons décrites, était simplement la flamme découverte de la lampe de sûreté, tandis que les désastres qu'on a attribués à l'action combinée de la poussière et du grisou existant dans de très petites proportions ont, du moins dans bien des circonstances, coïncidé avec l'explosion de coups de mine. Il a été démontré, par la série d'expériences en petit décrites dans ce Rapport, que l'inflammabilité d'un mélange d'air et d'une *petite* proportion de grisou, même en l'absence présumée de poussière, augmente en même temps que la source de chaleur ou de flamme à laquelle le mélange est exposé. On a aussi démontré que l'existence d'une proportion de grisou, bien inférieure à la plus petite indiquée dans nos expériences, dans l'air tenant en suspension de la poussière de houille, sera suffisante pour déterminer la *propagation* lente de la flamme au moyen de la poussière de houille, si l'on projette dans l'air de la galerie employée pour ces expériences la flamme d'un petit canon chargé seulement de 80 grains ($5^{gr},2$) de poudre, laquelle représente sur une très petite échelle l'explosion d'un coup de mine.

S'il en est ainsi, il est certain que le large développement de la flamme produit dans une houillère par un coup de mine, et même par un coup tant soit peu trop chargé, peut produire un résultat semblable sur des points où la poussière est immédiatement et abondamment soulevée par l'inflammation de la charge, et quand une très petite quantité de grisou existe dans l'air.

III.

Une série d'expériences variées a été organisée avec les spécimens des poussières les plus impressionnables de la houillère de Seaham, et de plus avec les poussières reconnues particulièrement inflammables de la houillère de Leycett, afin d'établir jusqu'à quel point la poussière de

houille peut s'enflammer, transporter et propager la flamme, quand cette poussière est en suspension dans l'air, et *en l'absence complète de grisou.*

On a constaté tout d'abord que le passage d'un nuage de poussière sur la flamme découverte d'une lampe de sûreté produit simplement autour de la flamme une frange de scintillations; mais, la lampe ayant été remplacée par une grande flamme produite par un jet de gaz de mine, on a obtenu un allongement notable de la flamme au moment où elle a été atteinte par le nuage auquel on avait donné une vitesse de 300 pieds par minute, et parfois il s'est produit un petit éclair.

L'allongement de la flamme augmentait en raison de la vitesse du courant d'air, de sorte qu'elle parvenait à avoir une longueur trois ou quatre fois supérieure à celle qu'avait la flamme du gaz en l'absence de poussière (Seaham, K).

Dans le but d'exposer la poussière de houille en suspension dans l'air à un éclair de flamme de volume considérable, et de reproduire ainsi les conditions dans lesquelles se trouve une explosion de grisou en contiguïté avec de la poussière de houille suspendue dans un air qui ne contient pas de grisou, des tas isolés de coton-poudre (300 grains ou 19^{gr}) furent placés sur le sol de la galerie et allumés par l'électricité. La longueur atteinte par le jet de flamme, soit dans le sens du courant, soit contre, était notée, en premier lieu quand il n'y avait aucune poussière, en second lieu quand, en même temps, des nuages de poussière animés de vitesses différentes parcouraient la galerie.

Aux plus petites vitesses (200 ou 300 pieds, ou 66^{m} ou 91^{m} par minute), le volume de la flamme augmentait visiblement pendant le passage du nuage de poussière, et son augmentation s'accentuait encore quand la poussière était animée d'une vitesse plus grande (1000 pieds ou 305^{m} par minute). On a alors spécialement remarqué

(aussi pour de petites vitesses, mais à un degré moindre) que, pendant le passage de la poussière, la flamme s'étendait considérablement plus loin dans la direction du courant que quand le coton-poudre était allumé en l'absence de poussière; de même, *contre* le courant, la flamme s'étendait plus loin qu'en l'absence de poussière, mais l'allongement était moins considérable que dans le sens du courant. Des expériences comparatives dans lesquelles les tas de coton-poudre étaient allumés à une distance de 20 pieds, ou $16^{m},10$, de l'extrémité de la galerie ont donné les résultats suivants :

Courant d'air de 1000 pieds ($304^{m},79$) par minute.	Longueur de flamme avec le courant.	Longueur de flamme contre le courant.
	pi m	pi po m
Galerie libre de poussière.......	9 (2,74)	6,0 (1,83)
»	9 (2,74)	6,0 (1,83)
Pendant le passage de la poussière de Seaham (K).......	14 (4,27)	3,6 (1,00)
»	14 (4,27)	4,0 (1,22)
Galerie libre de poussière.......	10 (3,05)	5,0 (1,525)
Pendant le passage de la poussière de Leycett...........	15 (4,57)	3,0 (0,91)

On remarquera, d'après ces nombres, que la longueur *totale* de la flamme produite n'était pas beaucoup accrue, mais que la poussière présentait une tendance marquée à pousser la flamme dans la direction du courant, et qu'elle paraissait au contraire la heurter dans le sens opposé.

Des expériences semblables à celles qu'on avait exécutées avec le coton-poudre ont été faites avec des charges, exposées à l'air libre (400 grains, ou 26^{gr}), de poudre de mine et de poudre de chasse, placées en tas sur le sol de la galerie et allumées par l'électricité.

On fit passer dans la galerie, à une vitesse de 100 pieds, ou $30^{m},48$, par minute, la plus inflammable des poussières

de houille de Seaham, et la poussière de la houillère de Leycett encore plus inflammable; la longueur totale de la flamme produite par la combustion de la charge de poudre pendant le passage de la poussière n'a pas été plus grande que quand l'explosion des charges de poudre se faisait dans les mêmes conditions, mais en l'absence de poussière, comme on le verra par les expériences suivantes, dans lesquelles la charge de poudre (poudre de mine) était de 400 grains (26^{gr}) :

Courant de 100 pieds ($30^{m},48$) par minute.	Longueur de flamme avec le courant.	Longueur de flamme contre le courant.
	pi po m	pi po m
Galerie libre de poussière.........	7,0 (2,13)	5,0 (1,52)
»	7,0 (2,13)	5.0 (1,52)
Pendant le passage de la poussière de Leycett..................	6,6 (2,04)	2,0 (0,61)
Pendant le passage de la poussière de Seaham..................	6,6 (2,04)	1,6 (0,46)

Les observations ont fait voir que, lorsque la poussière passait avec une vitesse de 500 pieds, ou $152^{m},39$, par minute, la poussière de houille augmentait la longueur totale de la flamme. Ainsi, avec 400 grains (26^{gr}) de poudre de chasse, on a obtenu les résultats suivants :

Courant d'air de 500 pieds ($152^{m},39$) par minute.	Longueur de flamme avec le courant.	Longueur de flamme contre le courant.
	pi m	pi m
Boîte libre de poussière...........	8 (2,44)	3 (0,91)
Pendant le passage de la poussière de Leycett..................	8 (2,44)	6 (1,83)

Nombre d'étincelles apparaissent en avant de la flamme.

La même quantité de poudre de mine a donné :

Courant d'air de 500 pieds (159^m,39) par minute.	Longueur de flamme avec le courant.	Longueur de flamme contre le courant.
	pi m	pi po m
Boîte libre de poussière...........	5 (1,52)	2,0 (0,61)
Pendant le passage de la poussière de Leycett..................	7 (2,13)	3,0 (0,91)
»	7 (2,13)	2,5 (0,74)

A une vitesse de 1000 pieds, ou 304^m, 79, l'augmentation de la flamme, due au nuage de poussière, était plus accentuée quand on se servait de la poudre de mine qu'avec la poudre de chasse. Cette différence peut être attribuée à la durée beaucoup plus grande de la flamme produite par une explosion de la poudre de mine, qui, comparativement, s'enflamme plus lentement. Il est probable que la chaleur effective développée par la poudre de chasse est plus grande que celle développée par la poudre de mine.

Le Tableau suivant donne les résultats obtenus à cette vitesse avec ces deux sortes de poudre.

Tableau III.

Courant d'air de 1000 pieds ($304^m,79$) par minute.	Charge de poudre.	Distance de la trémie.		Distance de l'extrémité de la galerie.		Longueur de flamme dans le sens du courant.		Longueur de flamme en sens contraire à celui du courant.	
		pi	m	pi	m	pi	m	pi	m
	Poudre de chasse.								
Boîte libre de poussière.......	400 grains (26gr).	15	4,60	13	3,96	9	2,74	4	1,22
Pendant le passage de la poussière de Leycett............	»	15	4,60	13	3,96	9	2,74	4	1,22
Boîte libre de poussière.......	»	10	3,05	18	5,52	10	3,05	2pi 6po	0,76
Pendant le passage de la poussière de Leycett............	»	10	3,05	18	5,52	10	3,05	2pi 6po	0,76
Boîte libre de poussière.......	»	5	1,52	23	7,01	18	5,52	5	0,91
Pendant le passage de la poussière de Leycett............	»	5	1,52	23	7,01	22	6,71	3	0,91
	Poudre de mine.								
Boîte libre de poussière.......	400 grains (26gr).	10	3,05	18	5,52	7	2,13	4	1,22
Pendant le passage de la poussière de Leycett............	»	10	3,05	18	5,52	jusqu'à l'extrémité de la galerie.		4	1,22
Boîte libre de poussière.......	»	5	1,52	23	7,01	10	3,05	4	1,22
Pendant le passage de la poussière de Leycett............	»	5	1,52	23	7,01	22	6,71	3	0,91
Boîte libre de poussière.......	200 grains (13gr).	5	1,52	23	7,01	7	2,13	1	0,30
Pendant le passage de la poussière de Leycett............	»	5	1,52	23	7,01	13	3,96	1pi 6po	0,46

Des expériences nombreuses, variées dans plusieurs détails, ont été faites avec de la poussière de Seaham et aussi avec d'autres, par l'inflammation de petites charges de poudre contenues dans un canon. Tantôt la poussière parcourait la galerie avec des vitesses différentes, tantôt elle était déposée sur le sol ou sur les côtés de la galerie. Pour ce dernier mode d'expériences, deux coups de feu ont quelquefois été tirés successivement, et dans des directions contraires (soit dans le sens du courant, soit contre) de manière que la poussière soulevée par l'irruption et le choc du gaz provenant de la première explosion fût exposée à la flamme de la seconde explosion. Chaque fois, avec différents spécimens de poussière provenant des houillères de Seaham, Leycett et Garswood Hall, les résultats ont été négatifs dans des courants d'air animés d'une vitesse de 100, 200 et 300 pieds par minute, égale à $30^m,47$, à $60^m,96$ et à $91^m,44$. A une vitesse de 1000 pieds ($304^m,479$) par minute, on constata, dans plusieurs expériences, que les parcelles de poussière s'enflammaient certainement, bien que d'une manière peu sensible, lorsque les coups de feu étaient tirés dans la direction du courant d'air. Dans ces circonstances, le volume de la flamme résultant du coup de feu était évidemment plus grand qu'en l'absence de poussière en suspension dans l'air, mais la durée de l'éclair n'était que peu prolongée, si toutefois elle l'était. Une seule fois, nous vîmes apparaître, lors de l'explosion, une longue flamme rougeâtre qui parcourut toute la galerie. Un peu de grisou venait d'être introduit dans cette dernière, et il était évident que, bien que l'appareil eût été ventilé ensuite, le résultat exceptionnel était dû à la présence d'une quantité quelconque, mais certainement très petite, de grisou ; car, lorsque l'expérience fut renouvelée avec soin, toutes les conditions étant exactement les mêmes, sauf la présence possible du gaz, le seul

effet que l'on remarqua fut la légère augmentation précédemment décrite du volume de la flamme ou de l'éclair produit par l'explosion.

Quelques expériences faites avec ce canon, dans des courants d'air contenant de petites quantités de grisou, avec ou sans la présence de poussière de houille en suspension, corroborent d'une manière très instructive les résultats décrits dans la seconde Partie de ce Rapport. Nous nous contenterons de deux ou trois exemples. Le canon a été allumé dans un mélange d'air et de 2,5 pour 100 de grisou, animé d'une vitesse de 100 à 200 pieds par minute (30^m,48 à 60^m,96), et dans une atmosphère en contenant 3,75 pour 100 avec une vitesse de 300 pieds (91^m,44) par minute; aucun effet ne fut remarqué. Avec seulement 1,75 pour 100 de gaz (à la vitesse de 100 pieds, ou bien 30^m,48), mais la poussière de houille se trouvant abondamment en suspension dans l'air, la portion de la galerie située immédiatement en avant de l'éclair produit par le coup de feu fut remplie d'une flamme qui toutefois ne s'étendit pas plus loin; on obtenait les mêmes résultats, soit que les coups de feu fussent dirigés dans le sens du courant ou en sens contraire. Avec une légère augmentation dans la proportion du gaz (2 à 2,25 pour 100), la poussière passant librement, le mélange de gaz et de poussière s'enflamma d'un bout à l'autre avec explosion. Une seule fois, on fit passer de l'air contenant 2 pour 100 de gaz, à une vitesse de 100 pieds (30^m,47), dans la galerie contenant une très petite quantité de poussière de houille déposée dans le fond et sur les parois de la galerie; quand on tira le coup de feu dans la direction du courant, il se produisit une flamme rougeâtre qui s'étendit sur une longueur de 4 pieds, et qui roula sur le sol de la galerie jusqu'à une distance de 3 autres pieds. Ce résultat démontre l'influence d'une petite

quantité de poussière pour favoriser la production et la propagation de la flamme dans un mélange qui sans cela ne se serait pas enflammé; il correspond aussi à l'influence exercée par une proportion excessivement faible de gaz pour déterminer la production et la propagation de la flamme à quelque distance, au moyen d'un nuage de poussière de houille, comme nous l'avons démontré dans une précédente expérience.

RÉSUMÉ.

Les faits principaux qui paraissent avoir été démontrés plus ou moins rigoureusement par les résultats que nous avons obtenus dans les expériences faites avec la poussière des houillères de Seaham et d'autres provenances, ces faits, qui forment le sujet de ce Rapport, peuvent être résumés de la manière suivante :

1. Plusieurs des spécimens de poussière recueillis dans la houillère de Seaham, en novembre 1880, portent des traces de modifications causées par la chaleur; ces indications sont peu sensibles pour quelques-uns, et considérables seulement sur trois de ces spécimens, savoir Q (provenant de la pierre en arrière des portes à coulisse), R (du plateau, à long circuit, de la machine, n° 1), et T (du sol du chemin d'exploitation n° 1).

2. Les deux spécimens pris sur le sol et sur les charpentes de la courbe de la galerie de pierre (c'est à proximité de cette courbe que l'on a allumé la charge au moment de l'explosion) ainsi que le spécimen provenant d'auprès de la machine de Maudlin ne portent aucune trace de modification par la chaleur.

3. Les spécimens de poussière de Seaham montrent des différences considérables sous le rapport de la richesse en houille, de la finesse, de l'uniformité de grain, de la densité, etc.; la proportion de houille varie depuis 96 jusqu'au-

dessous de 54 pour 100 dans les spécimens tamisés et séchés.

4. L'examen chimique et microscopique n'a fourni aucune donnée permettant de conclure jusqu'à quel point la poussière a pu servir à produire, à augmenter ou à transmettre l'explosion dans la houillère de Seaham.

5. Mais il était évident que de la poussière partiellement brûlée se trouvait sur nombre de points très éloignés les uns des autres, et dans différentes directions de la houillère.

6. Les divers spécimens de poussière différaient beaucoup les uns des autres, quant à l'impressionnabilité, c'est-à-dire à la facilité avec laquelle ils provoquent l'ignition d'un mélange d'air et de grisou, dans des proportions telles qu'il n'est pas inflammable par lui-même au contact avec la flamme d'une lampe; ils diffèrent aussi quant à la proportion de grisou nécessaire pour leur donner des propriétés explosives, quand ils sont en suspension dans l'air.

7. On a constaté que les plus impressionnables des poussières de Seaham sont celles qui sont les plus riches en houille, et aussi celles qui contiennent les plus grandes proportions de poussière très fine.

8. En comparant les spécimens de poussière de Seaham avec ceux d'autres houillères dans lesquelles avaient eu lieu récemment des explosions désastreuses, on a constaté que la poussière la plus impressionnable parmi les premières l'était tant soit peu moins que celle des spécimens provenant de la houillère de Leycett (puits *Fair Lady*), qui sous ce rapport est classée en tête de tous les spécimens sur lesquels on a expérimenté. Les poussières de Leycett correspondent exactement, quant aux caractères chimiques et à la pesanteur spécifique, à la poussière de Seaham la plus pure; leur impressionnabilité légèrement plus grande peut être attribuée à la dispersion plus uniforme dans les

courants d'air, ou bien encore à quelques propriétés physiques particulières.

9. Une des poussières de Seaham qui occupe un rang élevé (le troisième) dans l'ordre d'impressionnabilité est celle qui contient la plus petite proportion de houille ; elle renferme des matières non combustibles, pour presque la moitié de son poids.

10. Des expériences spéciales, entreprises à la suite des remarques faites sur ce spécimen, ont démontré que quelques poudres, parfaitement incombustibles, et qui, même exposées à l'action de la flamme, ne sont pas susceptibles de changements chimiques, sont à peine inférieures à la plus inflammable ou impressionnable des poussières de Seaham, quant au pouvoir de déterminer l'ignition d'un mélange de grisou et d'air, non inflammable par lui-même.

11. Des mélanges de grisou et d'air, dans des proportions voisines de celles présentées par les mélanges qui s'allument facilement au contact de la flamme, s'enflamment instantanément s'ils contiennent en suspension, même en très petite quantité, des parcelles de poussières non combustibles, soit de Seaham, soit d'autres houillères.

12. On peut attribuer ce résultat, du moins en partie, à ce fait que ces parcelles de poussière, au moment où elles passent à travers la flamme d'une lampe, deviennent immédiatement incandescentes; contribuant ainsi à localiser et à augmenter la chaleur sur ce point, elles détêrminent l'ignition du mélange d'air et de grisou dans lequel elles sont plongées. Mais quelques phénomènes, observés pendant le cours des expériences avec des poudres non combustibles, permettent de croire que des solides de nature particulière et finement divisés peuvent agir d'une autre manière, quand ils sont chauffés dans des mélanges de grisou, et que ce mode d'action, parfaitement distinct,

peut tout au moins contribuer grandement à déterminer l'ignition de mélanges de gaz qui ne se seraient pas enflammés au simple contact de la flamme. Ce sujet est sur le point d'être étudié d'une manière complète.

13. La plus petite proportion de grisou employée dans le mélange qui, après avoir reçu en suspension la plus impressionnable des poussières de Seaham, s'est enflammé et a produit des effets explosifs en passant sur la flamme découverte d'une lampe avec une vitesse de 600 pieds ($182^m,87$) par minute, était de 2,5 pour 100; ce grisou provenait de la mine de Wigan, de 9 pieds. La plus impressionnable des poussières de Leycett a fourni un mélange qui a fait explosion en passant sur la flamme dans les mêmes conditions, avec un air qui ne contenait que 2 pour 100 de grisou. Un mélange de 2,75 pour 100 de grisou et d'air a été enflammé par la lampe, par l'intermédiaire d'une poussière éminemment incombustible (la magnésie calcinée).

Dans un courant animé seulement d'une vitesse de 100 pieds ($30^m,48$) par minute, la poussière de houille de Leycett en suspension dans un air ne contenant que 1,5 pour 100 de grisou s'est enflammée au contact de la lampe, l'ignition s'étendant d'un bout à l'autre du mélange.

14. La présence accidentelle d'une proportion de grisou, qui doit avoir été bien inférieure à la plus petite mentionnée plus haut, a occasionné l'inflammation, avec propagation de la flamme à quelque distance, d'une des plus inflammables des poussières de houille (celle de Leycett), lorsqu'un coup de canon chargé d'une petite quantité de poudre a été tiré pendant le passage de la poussière.

15. La disposition à l'ignition d'un mélange d'air et d'une petite proportion de grisou augmente considérablement si la source de chaleur est augmentée.

16. Les résultats obtenus dans les expériences faites avec la poussière de Seaham et avec d'autres poussières paraissent avoir démontré :

1° Que la présence de la poussière de houille dans les mines n'a pas seulement pour effet de provoquer et de propager les explosions, en raison de la rapidité avec laquelle s'enflamment les combustibles finement divisés, et de la facilité avec laquelle ils sont soulevés dans les courants d'air et y restent en suspension ;

2° Que la poussière de houille peut agir elle-même, en qualité de corps brûlant violemment, qui portera rapidement la flamme aussi loin que s'étend son mélange avec l'air, et qu'elle fonctionnera aussi comme corps explosif, *par l'intermédiaire de grisou existant dans l'air de la mine en si faible proportion que, en l'absence de poussière, il ne présenterait aucun danger;*

3° Que la poussière dans les mines de houille, *abstraction faite de l'inflammabilité qu'elle peut posséder,* peut agir d'une manière distincte, comme corps finement divisé, en déterminant l'ignition de mélanges d'air et d'une très petite proportion de grisou, et conséquemment en développant des effets explosifs.

4° Qu'une poussière particulière à une mine (comme la poussière N de Seaham) peut donc être une cause de danger, quoique cette poussière ne contienne qu'une petite proportion de houille ou de matières combustibles. Bien que l'explosion qui peut être due à l'action d'une poussière non combustible, de la manière décrite plus haut, puisse présenter un caractère inoffensif et faible au premier abord, elle peut presque aussitôt augmenter d'amplitude et de violence sous l'influence de la poussière de houille que la première ignition a soulevée et mise en mouvement.

17. La proportion de grisou capable de faire agir la

poussière, dans une mine, comme un corps brûlant rapidement, explosif, même sur une petite échelle et avec l'emploi d'une source faible de chaleur ou de flamme, est inférieure à la plus petite quantité qui puisse être découverte dans l'air d'une mine, avec les moyens actuellement en notre pouvoir, comme M. Galloway l'a récemment démontré dans ses expériences. A dire vrai, dans ces conditions et avec des poussières éminemment impressionnables ou dangereuses, et très probablement aussi avec des poussières n'offrant pas plus de danger que les moins impressionnables des spécimens de Seaham, *en présence d'une source considérable de chaleur et de flamme,* comme serait celle produite par un coup de canon ou par un coup de mine fortement chargé, une petite proportion de grisou, dont la présence dans la mine pourrait ne pas être même soupçonnée, est capable de provoquer une explosion de poussière de houille.

18. En l'absence complète de grisou, la poussière de houille montre quelque tendance à s'enflammer quand elle traverse rapidement une très grande flamme de lampe. Si elle est exposée à l'action d'une flamme d'un grand volume, comme celle produite par l'explosion, à l'air libre, de poudre à canon ou de coton-poudre, elle montre en outre une tendance décidée à étendre et propager la flamme. Mais, en tant qu'on peut le déterminer par des expériences faites à une échelle restreinte, cette tendance (qui a été reconnue dans les poussières X, K et S de Seaham, et à un plus grand degré dans la poussière, plus impressionnable, de Leycett) est de nature limitée, et diffère beaucoup de la *propriété* de transporter et propager la flamme, que possèdent même des poussières relativement non impressionnables, *en présence d'une très petite quantité de grisou.*

Conclusion. — Il est permis d'admettre comme probable

que, avec le grand volume de flamme et la grande perturbation produits par un coup de mine et considérés comme causes de l'ignition de la poussière, ainsi que de son état de suspension dans l'air environnant, une inflammation de ce genre peut, en l'absence de grisou, s'étendre plus loin qu'on ne serait autorisé à le prévoir d'après les résultats des expériences en petit. Mais il est difficile d'affirmer que l'air d'une mine, dans laquelle la houille produit quelque peu de gaz, puisse être en aucun temps exempt de grisou ; et comme l'existence, dans l'air d'une mine, d'une quantité très petite et non soupçonnée de ce gaz peut suffire à déterminer une rapide propagation de la flamme par la poussière de houille, et à produire ainsi une violente explosion, il paraît inutile d'admettre que la poussière de houille puisse, en l'absence complète de grisou, donner naissance à des explosions même peu graves dans les mines de houille, pour expliquer les accidents qui ne peuvent pas être attribués à des accumulations ou à de soudaines irruptions de grisou.

F.-A. Abel.

23 mars 1881.

Appendice I.

Spécimens de poussière recueillis dans la houillère de Seaham, les 15 et 16 novembre 1880.

Explosion du 8 septembre, à $2^h 20^m$ du matin.

MARQUE des spécimens.	EMPLACEMENT OU LA POUSSIÈRE A ÉTÉ RECUEILLIE.	MESURES des emplacements en		CUBES D'AIR passant par minute		TEMPÉRATURE le 17 novembre.	DISTANCE jusqu'au puits Downcast.	
		pieds superficiels.	mètres superficiels.	pieds cubes.	mètres cubes.		Yards.	Mètres.
X	Poussière de houille provenant des abris nos 1 et 2............	»	»	»	»	»	»	»
K	Poussière provenant du sol de la courbe de la galerie de pierre.	63	5,85	66850	1872	46	151	111
L	Poussière prise sur la charpente de la courbe de la galerie......	63	5,85	66850	1872	46	202	185
M	Poussière provenant d'auprès de la machine de Maudlin et que l'on suppose avoir été modifiée par l'explosion...............	100	9,29	58430	1637	47	325	297
N	Poussière provenant du chemin Sud, n° 3, lit de Hutton........	60	5,57	13430	376	66	897	820
O	Poussière provenant du vieux plan incliné....................	60	5,57	12960	363	55	774	708
P	Poussière provenant du vieux plan gratté sur la charpente.......	60	5,57	12960	363	55	974	887
Q	Poussière grattée sur la pierre, en arrière des portes à coulisse..	42	3,90	600	17	57	823	753
R	Poussière provenant du côté extérieur du plateau de la machine, n° 1, à long circuit..................................	65	6,04	25000	700	55	935	855
S	Poussière provenant des étais et des pierres éloignés............	65	6,04	25000	700	55	983	899
T	Poussière provenant du sol du chemin d'exploitation n° 1.......	63	5,85	25000	700	54	690	631
U	Poussière provenant du sol de la galerie de pierre, troisième chemin Est...	70	6,50	23000	644	62	1929	1764
V	Poussière provenant des trois piliers, à côté de la galerie de pierre, troisième chemin Est..................................	65	6,04	20000	560	67	2246	1053

Température dans la cabine du surveillant n° 1, à 300 yards (274m) Sud-Est du puits n° 1, un jour avant l'explosion . . . . 64° F.

Température dans la cabine du surveillant n° 3, à 720 yards (658m) à l'Ouest du puits au bout du vieux chemin de l'Ouest, la veille de l'explosion . . . . 68 F.

Température dans la couche de Maudlin, à 400 yards (366m), la veille de l'explosion . . . . 69 F.

Les treize spécimens désignés ci-dessus ont été envoyés, ce jour, par chemin de fer à Woolwich ; dix spécimens en quantité plus grande ont été envoyés à Wigan.

Les trois spécimens L, P, Q, marque X, n'ont pas été envoyés à Wigan.

Signé : Thomas BELL.

19 novembre 1880.

Appendice II.

Points à observer, pour l'analyse et les expériences ayant rapport à la poussière de houille ou aux autres poussières de la houillère de Seaham. (Joint à la lettre du sous-secrétaire d'État au Ministère de l'intérieur, à M. Abel, en date du 9 novembre 1880.)

A. Spécimens de *poussière brûlée* trouvée dans la mine après l'explosion, à analyser dans le but de reconnaître si cette poussière brûlée est

1° La cendre ou le produit d'une poussière brûlée par une explosion de grisou ; ou

2° Si elle est le résidu ou le produit d'une poussière qui a elle-même été brûlée par explosion (avec ou sans grisou), pendant qu'elle était en suspension dans l'air.

B. Spécimens de *poussière non brûlée* à recueillir dans la

mine, à analyser et à soumettre à des expériences dans le but de rechercher :

1° Jusqu'à quel point la présence d'une semblable poussière en suspension dans l'air ou répandue, soit sur le sol, soit sur les charpentes, dans une galerie close, contribue à augmenter une explosion de grisou ou l'étendue sur laquelle agit une explosion de ce genre ;

2° Jusqu'à quel point une semblable poussière en suspension dans l'air peut être amenée à faire une explosion dangereuse (par exemple, sous l'influence d'un coup de mine ou en passant sur un fourneau de ventilation sans la présence du gaz) ;

3° Quels sont les effets d'un coup de mine tiré dans une galerie (telle qu'un conduit d'aération), par suite de la dispersion et de la suspension dans l'air de la poussière de houille déposée sur le sol ou sur les bois de charpente de la galerie.

LES PHÉNOMÈNES DE LA DÉCHARGE ÉLECTRIQUE AVEC 14400 ÉLÉMENTS AU CHLORURE D'ARGENT;

PAR M. WARREN DE LA RUE.

Traduction par CH. BAYE.

Dans le cours de ces six dernières années, en collaboration avec mon ami le Dr Hugo Müller, j'ai fait des expériences sur la décharge électrique, en employant comme source d'électricité une pile voltaïque à courant constant, de notre invention (1). En principe, c'est la pile de Daniell; mais, dans notre pile, un électrolyte solide, insoluble dans l'eau ou dans une solution saline faible, savoir du chlorure d'argent, remplace le sulfate soluble de cuivre, de telle sorte que nous supprimons l'emploi du vase poreux. Mes collègues ont pensé que les résultats de nos expériences présentaient assez d'intérêt pour être présentés aux membres de l'Institution royale. Je vais faire en sorte d'en rendre compte aussi clairement que possible, dans les limites de temps dont nous pouvons disposer.

Je dois d'abord réclamer votre indulgence pour le cas où je ne réussirais pas, car je n'ai pas l'habitude de faire des conférences. Il est vrai que j'ai déjà eu l'honneur de parler ici, mais il y a bien une quarantaine d'années (2).

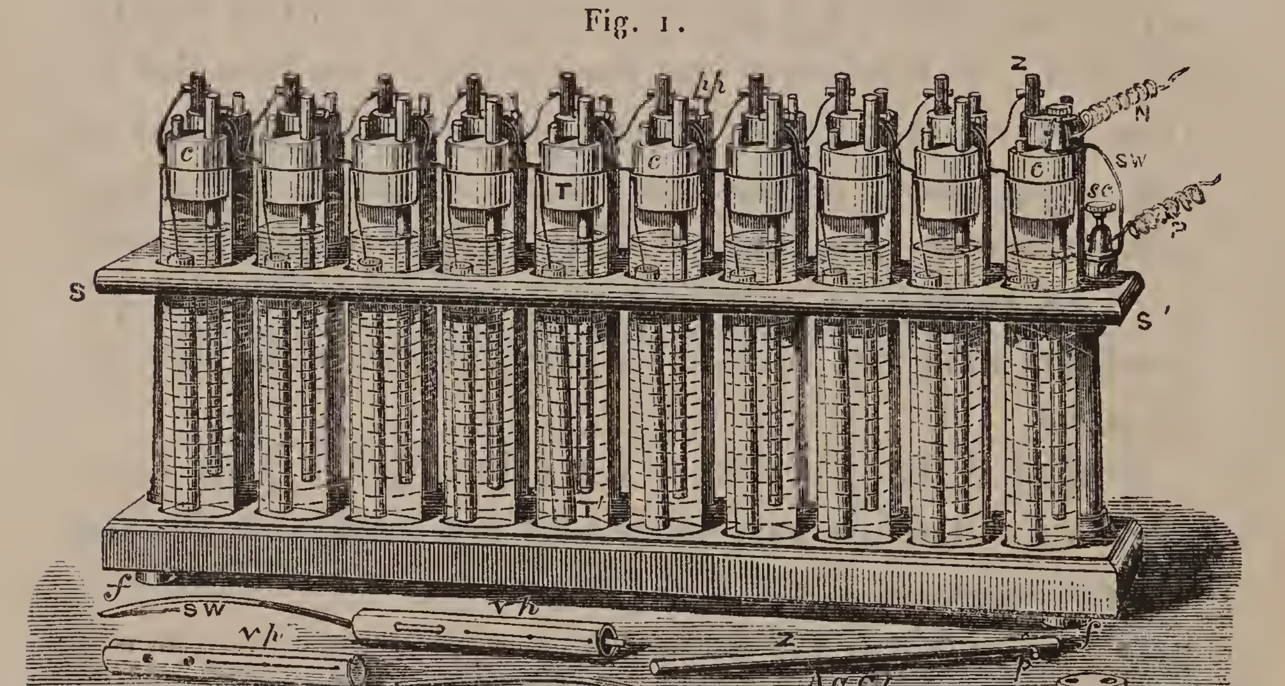
Le mieux est de commencer par la description de l'appareil que je vais employer pour ces expériences; les figures viendront en aide à mes explications. La pile au chlorure d'argent est préparée de la manière suivante. Un

(1) *Phil. Trans.*, Ire Partie, t. CLXIX, p. 55-121, 155-241; t. CLXXI, p. 65-116.

(2) 19 mai 1837.

tube de verre de 1 $\frac{1}{8}$ pouce de diamètre (0^m,0286) et de 5 $\frac{1}{2}$ pouces (0^m, 140) de longueur, pouvant contenir environ 2 onces fluides de liquide, reçoit un bouchon de paraffine et percé de deux trous. Dans un de ces trous passe une baguette de zinc de $\frac{3}{16}$ de pouce (0^m,0048) de diamètre et de 5 $\frac{1}{2}$ pouces (0^m,140) de longueur; on l'a fixée en fondant un peu de paraffine autour d'elle; l'autre élément est formé par un fil d'argent aplati qui passe entre le bouchon et le verre; ainsi les éléments métalliques sont le zinc et l'argent. Sur le fil d'argent aplati on a fondu l'électrolyte, savoir une baguette de chlorure d'argent de 2 $\frac{1}{8}$ pouces (0^m,054) de longueur et de $\frac{5}{16}$ de pouce (0^m,0073) de diamètre; au moyen du second trou percé dans le bouchon, on remplit le tube avec une solution de chlorure d'ammonium contenant 2 $\frac{1}{2}$ pour 100 de sel (*fig.* 1).

Fig. 1.



Quand le courant n'est pas fermé, c'est-à-dire quand l'argent n'est pas relié au zinc par un conducteur, aucune action ne se produit, et comme preuve je puis citer ce fait : j'ai une pile construite de cette manière depuis plus

de six ans et qui fonctionne encore, le liquide perdu par évaporation ayant été remplacé de temps en temps. Aussitôt que le contact est établi, le chlorure d'argent abandonne du chlore, du zinc se dissout, de l'argent métallique, à l'état spongieux, apparaît, adhérant au fil d'argent et conservant encore la forme originale de la baguette. Chaque élément possède une force électromotrice de 1 volt environ ($1^{volt},3$) [1].

Le volt est la force électromotrice qui, rencontrant la résistance de 1 ohm, pourrait séparer d'un sel d'argent une quantité d'argent égale à $\frac{11363}{1000000}$ de gramme, ou encore décomposer $\frac{947}{1000000}$ de gramme d'eau en une seconde.

La résistance de 1 ohm est donnée par une colonne de mercure à 0° C., de 1^{mmq} de section et de $1^{m},05$ de longueur; elle est encore donnée par un fil de cuivre chimiquement pur de $\frac{1}{16}$ de pouce ($0^{m},00159$) de diamètre et de 129 yards ($117^{m},955$) de longueur.

Nos tubes sont placés dans des supports pouvant en contenir au moins 20, et ces supports eux-mêmes sont placés dans des armoires pouvant contenir soit 1200 tubes, soit 2160. La *fig.* 2 représente une armoire de 1200 tubes. La pile dont je vais me servir se compose de 14400 éléments, et elle possède un potentiel de 14822 volts, potentiel qui n'a jamais été atteint jusqu'ici par des piles réunies en séries. En 1808, et dans cette enceinte, l'illustre sir Humphry Davy a employé une pile composée de 2000 plaques de 4 pouces carrés, avec doubles plaques de cuivre; elle était chargée d'un mélange dilué d'acide azotique et d'acide

(1) L'unité adoptée pour les mesures électriques est le centimètre-gramme-seconde (G.G.S.); la longueur étant $0^{m},01$, la masse est 1^{gr} et l'intervalle de temps une seconde.

Dans ce système l'expression du volt est 10^{8} G.G.S.; de l'ohm, 10^{9} C.G.S.; du microfarad, 10^{-15} C.G.S.

Pour se renseigner complètement sur ces unités, voir Everett : « *Units and physical constants*; Macmillan, 1879.

sulfurique. Avec ce magnifique instrument, mis à sa disposition par les souscriptions de quelques amis de la Science, il a obtenu des étincelles de $\frac{1}{40}$ à $\frac{1}{30}$ de pouce

Fig. 2.



($0^m,00063$ à $0^m,00085$) de longueur, quand on rapprochait les pôles. Cette distance remarquable de $\frac{1}{40}$ de pouce s'accorde avec les expériences que nous avons faites au moyen de la pile au chlorure d'argent, si l'on tient compte de la différence de potentiel des deux appareils. Lorsque

la décharge avait commencé, on pouvait, sans l'arrêter, écarter les pôles jusqu'à une distance de 4 pouces

Mon ami feu M. Gassiot a construit plusieurs piles d'un potentiel élevé, et au moment de sa mort il y avait 3000 éléments Leclanché en activité dans son laboratoire. Le 26 janvier 1875, j'ai mesuré la longueur de l'étincelle entre les pointes et je l'ai trouvée de $\frac{25}{1000}$ de pouce ($0^m,00063$). 3000 de nos éléments ont produit une étincelle d'une longueur plus que double, savoir $\frac{564}{1000}$ de pouce ($0^m,00143$), à cause de l'isolement plus parfait de notre appareil.

Pour montrer la puissance dont nous disposons, je me propose, comme première expérience, d'accumuler, au moyen d'un condensateur, l'électricité fournie par 3240 éléments et de faire passer le courant à travers un fil de platine de $\frac{1}{80}$ de pouce ($0^m,00032$) de diamètre.

En chargeant le condensateur, je ferai passer le courant à travers un voltamètre, afin que vous puissiez apprécier la faiblesse de la force chimique mise en œuvre pour produire l'effet mécanique énorme de la décharge électrique. Je puis vous dire, sans plus tarder, que le courant nécessaire pour charger le condensateur que j'emploie ne serait capable de décomposer que $\frac{1}{5000}$ de grain ($0^{gr},065$) d'eau. Premièrement, je ferai passer à travers le voltamètre un courant fourni par 20 éléments; vous verrez alors se produire un rapide dégagement des gaz (oxygène et hydrogène) provenant de la décomposition de l'eau. Ce dégagement des gaz, vous le reconnaîtrez immédiatement, est beaucoup plus lent pendant que le courant opère le chargement du condensateur; ainsi il est d'abord plus rapide, puis il diminue graduellement, et il cesserait tout à fait si la charge ne s'atténuait pas au fur et à mesure, si le condensateur ne *fuyait* pas pour ainsi dire.

Si j'envoie la charge du condensateur qui possède l'énorme capacité de 42,8 microfarads [1] (ou l'équivalent

---

[1] Un condensateur a la *capacité d'un farad* lorsque, chargé au

de 6485 bouteilles de Leyde semblables à celle-ci, qui a un revêtement métallique de 442 pouces carrés) à travers un fil d'or de 2 $\frac{1}{2}$ pouces ($0^m,057$) et de $\frac{1}{80}$ de pouce ($0^m,00032$) de diamètre, étendu sur une plaque de verre, il s'enflammera violemment en produisant un grand bruit, le métal sera réduit en poussière, et le microscope nous fera voir que cette poussière sera composée de globules métalliques très fins, et non pas d'un oxyde résultant de la combustion. Faraday a constaté que la quantité d'électricité nécessaire pour produire un vif éclat de lumière résulterait de la décomposition d'un seul grain d'eau ($0^{gr},065$). Cela se comprendra facilement si l'on se rappelle que cette quantité serait égale à 5000 fois 42,8 microfarads, c'est-à-dire à 5000 fois la charge du condensateur que vous avez sous les yeux. Si nous plaçons sous le microscope la plaque de verre sur laquelle le fil s'est enflammé, vous verrez que les particules d'or ne sont pas distribuées d'une manière uniforme sur l'espace occupé par le fil, mais au contraire qu'elles présentent une stratification indiquant des mouvements successifs pendant cette décharge, instantanée en apparence. J'espère vous démontrer bientôt que la décharge la plus rapide à travers un tube vide est en réalité intermittente.

Pour obtenir ce résultat, je ferai en sorte que le courant passant à travers le tube passe en même temps dans une bobine d'induction, de manière à produire un courant secondaire; je vous démontrerai donc ainsi, d'une manière évidente, que, quand l'électricité traverse un fil métallique, elle produit un autre courant, ou courant secondaire, dans un fil métallique adjacent. J'ai ici deux fils isolés, ayant chacun 350 yards ($320^m,03$) de longueur et enroulés

---

potentiel de 1 volt, il contient la quantité d'électricité qui circule pendant une seconde dans un fil ayant la résistance de 1 ohm, avec une différence de potentiel de 1 volt. Dans la pratique, le farad est une quantité trop grande; en conséquence, on lui substitue, comme unité de capacité, sa millionième partie ou le *microfarad*.

l'un à côté de l'autre sur une bobine; aux deux bouts d'un des rouleaux est attaché un fil de platine de 6 pouces ($0^m,152$) et de $\frac{1}{500}$ de pouce ($0^m,000052$) de diamètre; à travers l'autre rouleau je ferai passer la charge d'électricité fournie par un condensateur de 7 microfarads de capacité (environ le sixième de celui que nous avons déjà employé), chargé avec 10800 éléments. Vous voyez le fil de platine s'enflammer violemment en produisant une forte détonation sous l'influence du courant induit.

Les effets mécaniques produits par l'accumulation dans le condensateur sont proportionnels au carré du nombre d'éléments ayant servi à le charger, et, quoique la capacité du condensateur que je viens d'employer soit seulement le sixième de la capacité du condensateur que nous avons expérimenté en premier lieu, l'action mécanique du condensateur qui vient de fonctionner est presque double, car le carré de 10800 est au carré de 3240 comme 11 est à 1. Afin de démontrer l'énorme puissance de cette charge, je vais la faire passer dans un fil de platine de 29 pouces ($0^m,754$) et de $\frac{1}{100}$ de pouce ($0^m,00025$) de diamètre : il s'enflamme aussitôt, et, si je fais passer la charge entre les extrémités de l'excitateur, le bruit intense que fait l'étincelle témoigne de l'énorme puissance emmagasinée par le condensateur. J'avais espéré vous présenter le condensateur chargé avec 14400 éléments, mais il n'était pas capable de résister à ce potentiel, car plusieurs des plaques de verre garnies dont il est fait se sont brisées sous la charge, peu de temps avant cette séance.

Pour que vous puissiez vous représenter d'une manière pittoresque l'aspect des décharges stratifiées, je rappellerai à votre souvenir une expérience que le D[r] Tyndall a souvent faite devant vous (*fig.* 3). Ayons un réservoir d'eau placé à quelques pieds de hauteur; si nous ouvrons le robinet placé à sa partie inférieure, il nous semble

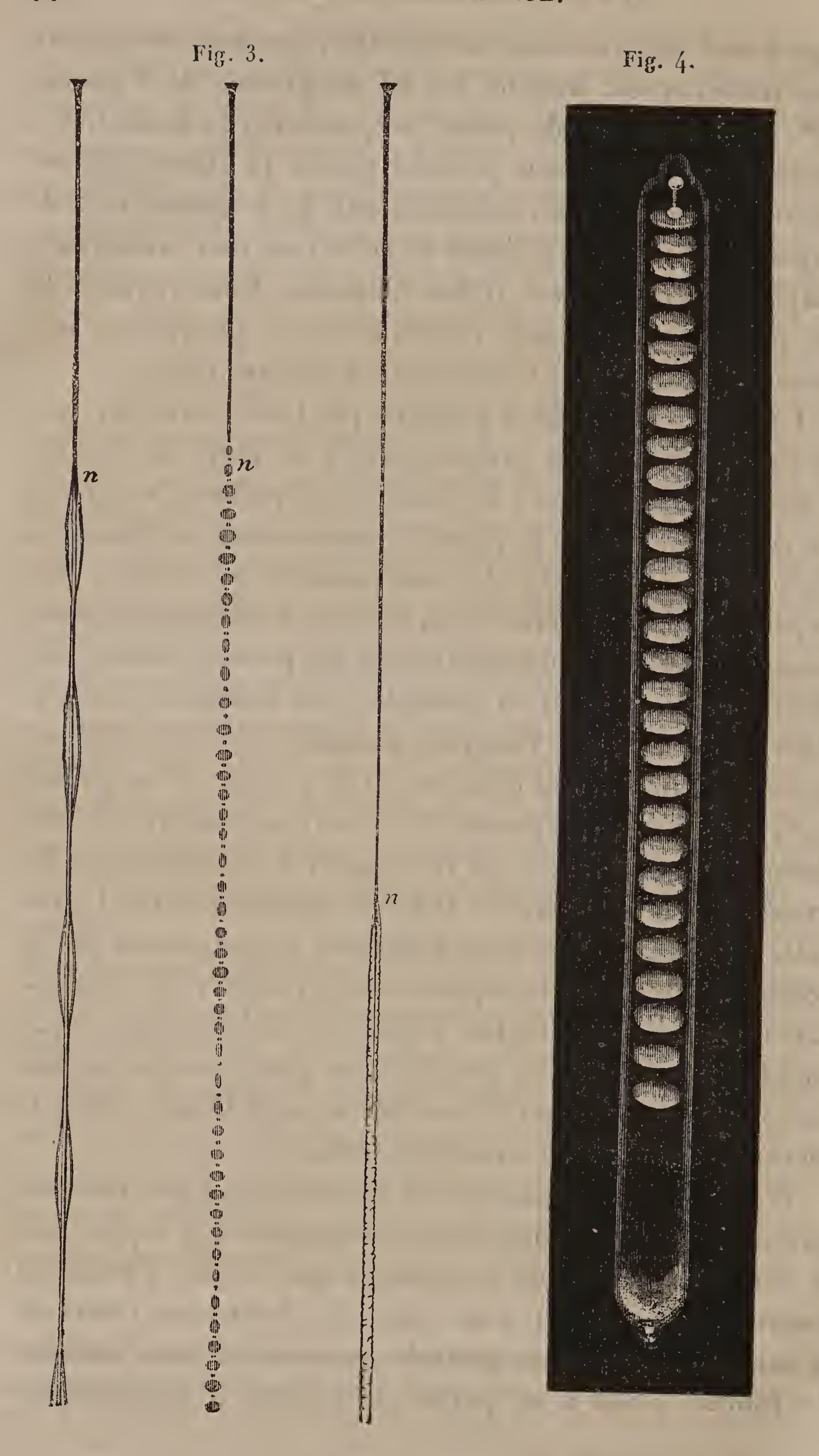


Fig. 3.

Fig. 4.

voir un jet continu; mais, si nous examinons le filet d'eau au moyen d'un rayon intermittent de lumière, on voit aussitôt que le filet d'eau n'est pas continu, mais que, à mesure qu'il s'éloigne du trou d'échappement, il se partage (par suite de la tendance de l'eau à prendre la forme globulaire) en une série de gouttes se suivant l'une l'autre dans une succession rapide. Je n'ai pas l'intention d'étudier devant vous la cause de ce phénomène, qui vous a été parfaitement expliqué par le Dr Tyndall dans ses conférences sur le son, mais seulement de vous rappeler cette élégante expérience, afin de présenter à vos esprits une image des effets qui peuvent se produire dans l'agrégation des molécules de gaz qui transportent l'électricité.

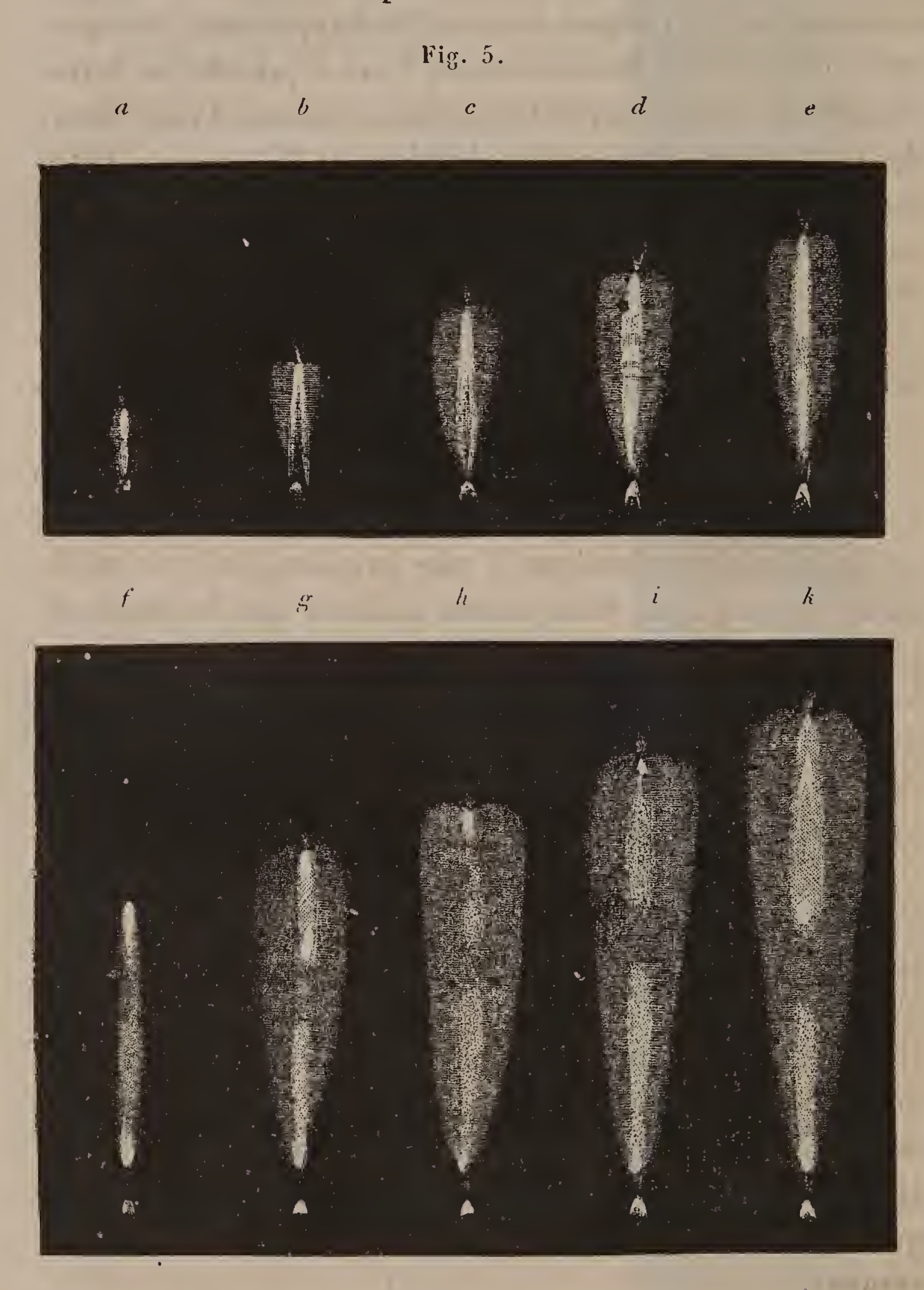
Maintenant je vais faire passer une décharge électrique à travers un tube où l'on a fait le vide, mais contenant un résidu d'acide carbonique à une pression de $\frac{5}{10}$ de millimètre (*fig.* 4), et vous verrez d'abord que le résidu de gaz se groupe lui-même en une série de strates lumineuses, les molécules qui les composent étant retenues ensemble par l'équilibre des forces électriques, tandis que, dans le cas du filet d'eau, les particules qui composent les globules sont groupées ensemble par l'attraction de cohésion.

Les strates de gaz ne s'écoulent pas comme les gouttes d'eau, mais elles restent stationnaires; elles sont pour ainsi dire autant de bouteilles de Leyde, chargées d'une part d'électricité positive, d'autre part d'électricité négative; chacune communique sa charge positive à l'extrémité négative de la strate suivante et reçoit une autre charge de la strate située en arrière, de sorte que le flux d'électricité va d'une extrémité à l'autre sans qu'il soit nécessaire que les strates gazeuses soient animées du moindre mouvement.

Quand on examine un arc électrique passant entre les pôles d'une pile, soit à la pression atmosphérique, soit à une pression moindre, on voit qu'il y a analogie avec la

décharge dans les tubes vides : la lumière émise par ses différentes parties n'a pas la même intensité d'un bout à l'autre, et en beaucoup de circonstances elle tend à se

Fig. 5.



séparer en entités distinctes de la nature des strates, pour prendre enfin une apparence stratifiée comme lors de la décharge dans les tubes vides. Nous pouvons donc conclure

de là que la décharge dans les tubes vides est en réalité un arc amplifié.

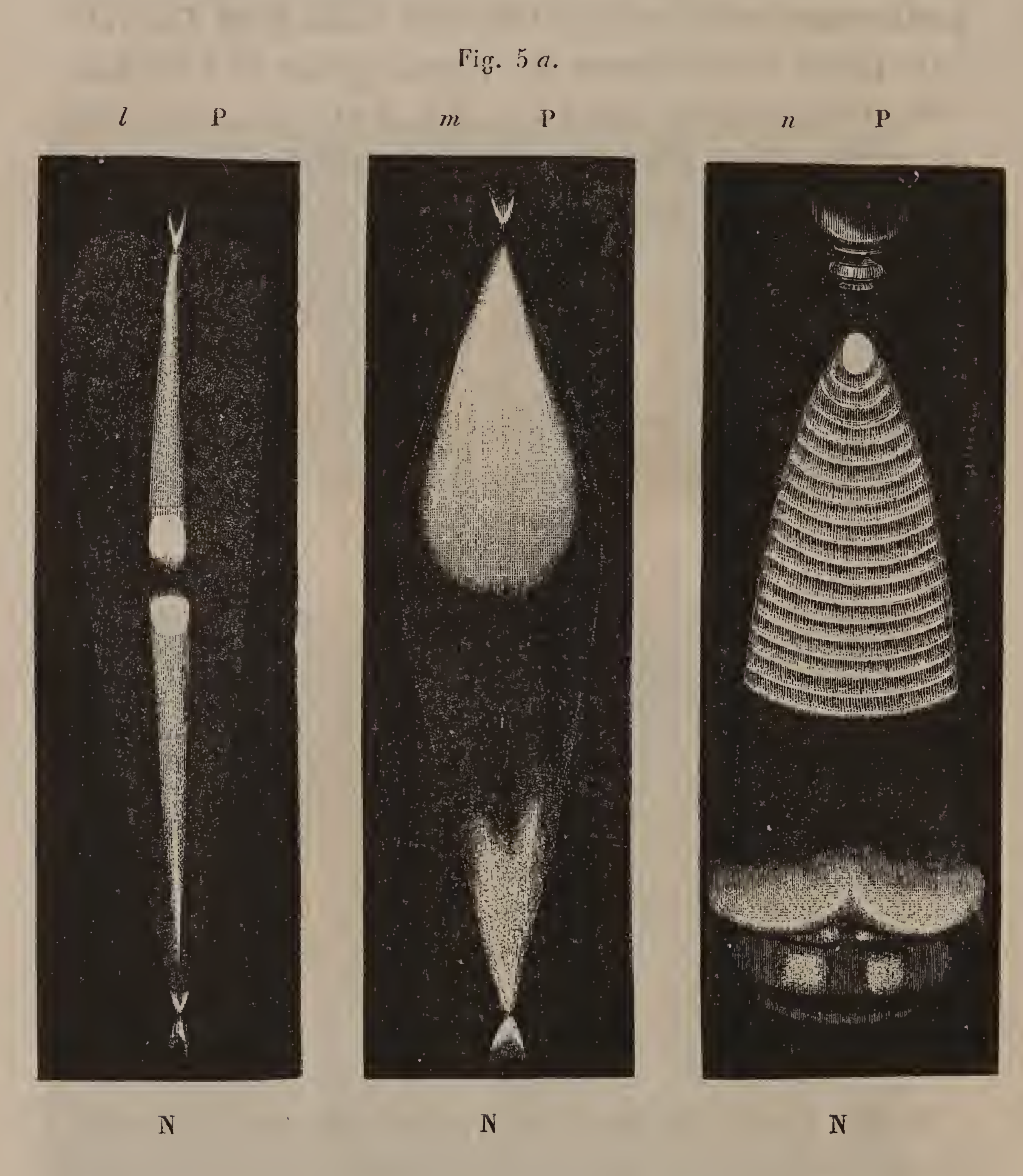
Je ne puis, à la distance à laquelle vous êtes de moi, vous montrer ces phénomènes de manière à vous les faire parfaitement saisir, mais je vais, avec l'aide de M. Cottrell, faire passer sous vos yeux des photographies de l'arc dans l'air atmosphérique (de *a* à *n*, *fig*. 5 et 5 *a*), prises dans mon laboratoire dans des conditions variées de distance entre les pôles et de pression, comme on le voit dans le Tableau suivant :

FIGURES.	DISTANCE		PRESSION		ÉLÉMENTS.	COURANT.
	en pouces anglais.	en mètres.	en millim.	en millionn.		
a......	0,58	0,0147	748,6	985,000	10940	w
b......	×2 1,16	0,0395	294,9	388,026	10940	0,02881
c......	×3 1,74	0,0442	191,3	251,711	10940	0,04060
d......	×4 2,32	0,0589	142,6	187,631	10940	0,04474
e......	×5 2,90	0,0737	112,6	148,157	10940	0,03459
f......	×6 3,48	0,0884	99,4	130,789	10940	0,03071
g......	×7 4,06	0,0931	85,9	113,026	10940	0,03259
h......	×8 4,64	0,1179	71,6	94,210	10940	0,02693
i......	×9 5,22	0,1326	65,5	86,184	10940	0,02693
k......	×10 5,80	0,1473	64,4	84,737	10940	0,03071
l......	6	0,1524	67	88,158	11000	trop faible pour pouvoir être mesuré
m......	6	0,1524	8	10,526	11000	0,01771
n......	6,30	0,1600	2	2,622	2400	non mesuré

Je puis vous faire voir l'arc, quoiqu'il me soit impossible de vous montrer les détails de sa structure; ainsi, quand je tourne la clef de décharge, l'arc passe entre les deux pointes distantes de $\frac{7}{10}$ de pouce ($0^{m},0178$) et fixées à l'excitateur micrométrique. Les pôles que l'on voit sur la *fig*. 6, représentant un excitateur de ce genre, sont formés par une pointe et un disque. Dans celui que j'emploie

maintenant, les pôles sont constitués de deux pointes et un disque. Avant que la décharge ait lieu, je puis le mentionner en passant, il ne se produit aucun des phénomènes que l'on a supposés, condensation ou dilatation d'un

Fig. 5 *a*.



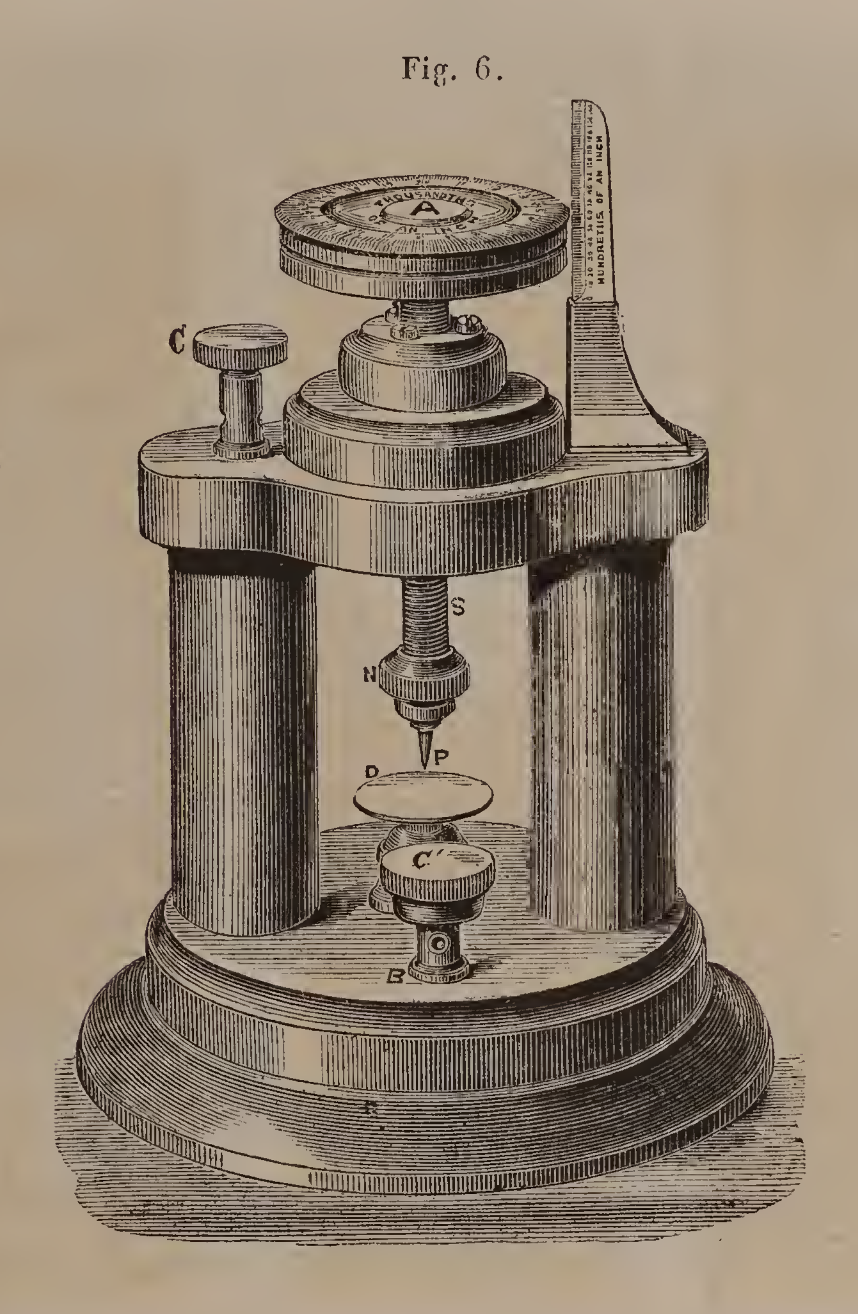
milieu gazeux au contact des pôles chargés, quelle que soit leur forme.

La longueur de l'arc varie avec le potentiel de la pile et avec la forme des électrodes. Entre des pointes la longueur du jet lumineux s'accroît comme le carré du nombre

des éléments employés. Ainsi, avec 1000 éléments, la distance mesurée est $\frac{51}{10000}$ de pouce ($0^m,00013$); avec 11000 éléments, elle est de $\frac{62}{100}$ de pouce ($0^m,01574$) : c'est ce que montre le diagramme (*fig.* 7).

Les moyens dont nous disposons pour isoler notre pile

Fig. 6.

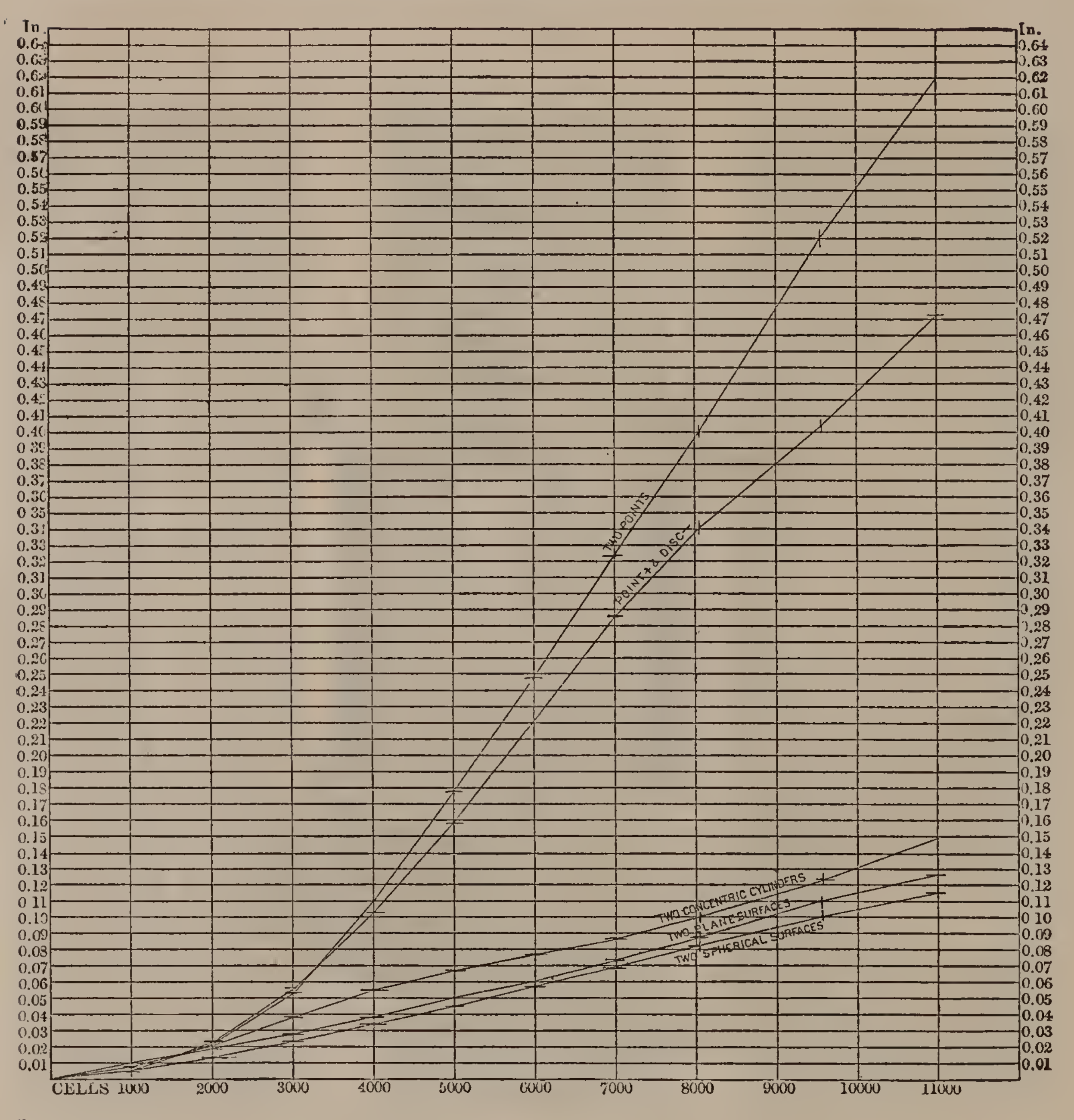


résistent difficilement à un potentiel de 11000 éléments, et, si nous mettons 14000 éléments, ces moyens deviennent tellement insuffisants, que je n'ai pu obtenir qu'une étincelle de $\frac{7}{10}$ de pouce ($0^m,0178$) de longueur.

En admettant qu'à une très grande distance un nuage agisse essentiellement comme une simple pointe quand un éclair se produit soit entre deux nuages, soit entre un nuage et la Terre, avec ces données nous pourrons calculer

le potentiel nécessaire pour produire un éclair de 1 mille (1609m, 31) de longueur ou 63360 pouces, ce qui exigerait 243 unités de 14400 éléments réunis en séries ou environ 3500000 éléments.

Fig. 7.



Cells (éléments). — Two points (deux pointes). — Point + and disc — (pointe + et disque —). — Two concentric cylinders (deux cylindres concentriques). — Two plane surfaces (deux surfaces planes). — Two spherical surfaces (deux surfaces sphériques).

On peut augmenter la distance explosive en disposant les condensateurs de manière à former ce qu'on appelle une *cascade* [1]; grâce à cette modification, je pourrai produire

---

[1] La pile elle-même est une cascade.

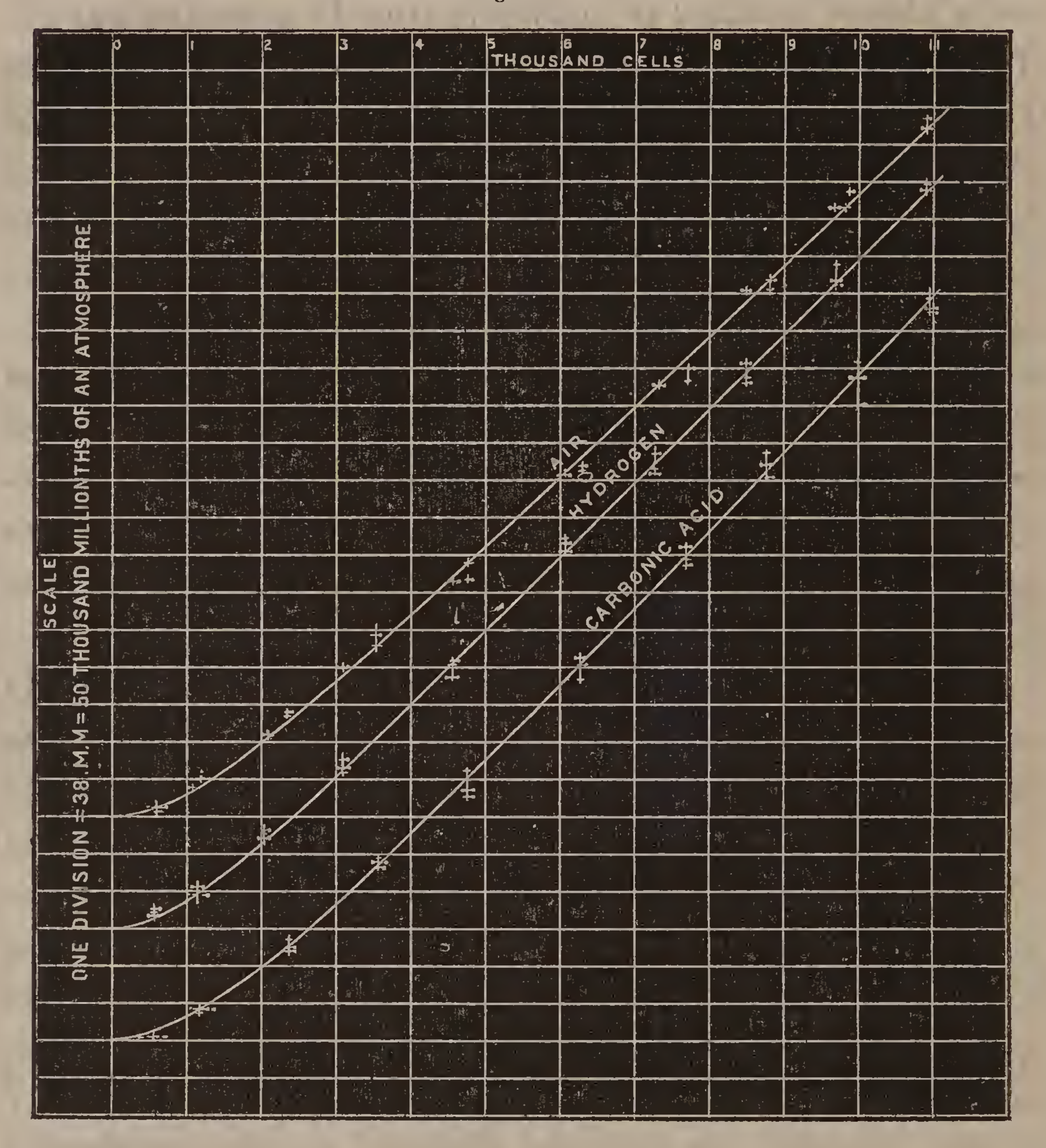
une étincelle de 1 pouce ($0^m,025399$) de longueur en n'employant que 1200 éléments. Ainsi j'emploie une batterie de ce genre pour charger 25 plaques d'un petit condensateur, et, au moyen d'un commutateur tournant, je réunis, pour ainsi dire, l'extérieur d'une plaque avec l'intérieur de la plaque voisine ; je multiplie ainsi le potentiel par 25. 1200 éléments ont, comme vous le voyez, une très courte distance explosive ; l'étincelle qu'ils produisent est seulement de $\frac{108}{100000}$ de pouce ($0^m,00015$), tandis qu'avec la cascade elle est 164 fois aussi grande qu'avec la batterie seule. S'il n'y avait pas de perte, quand on convertit la quantité en potentiel, l'étincelle serait 625 fois (carré de 25) aussi grande. L'appareil dont je me sers est connu sous le nom de *rhéostat de Gaston Planté*. C'est Franklin qui, on s'en souvient, est l'inventeur de la cascade. Il n'est pas impossible que les effets des éclairs soient quelquefois augmentés par une sorte de formation de cascade due aux couches électrifères de nuages flottant les unes sur les autres.

La loi de la décharge entre les disques n'est pas la même qu'entre les pointes ; la longueur du jet n'augmente pas à beaucoup près aussi rapidement, comme on peut le voir en examinant le diagramme (*fig.* 7) qui représente la décharge entre deux pointes, entre une pointe et un disque, entre deux surfaces sphériques et entre deux cylindres concentriques. Mais l'augmentation de potentiel nécessaire pour produire une décharge pour une distance donnée, $0^m,01$ par exemple, entre deux disques, devient moindre lorsque la distance entre les disques, et par conséquent le potentiel, augmente. Ainsi la force électrostatique par centimètre et pour 1000 volts, la longueur du jet étant égale à $0^m,0205$, est représentée par 163 unités électrostatiques, tandis qu'elle est seulement de 113 unités avec 11000 volts et une longueur du jet égale à $0^m,3245$.

D'ailleurs nous avons trouvé que, dans l'air, l'hydrogène, l'acide carbonique, et probablement aussi dans d'autres gaz, la décharge électrique entre deux disques

peut être représentée par une courbe hyperbolique, soit que nous fassions passer la décharge à travers un gaz sous une pression constante et que nous augmentions la distance entre les pôles et le nombre des éléments, soit que

Fig. 8.

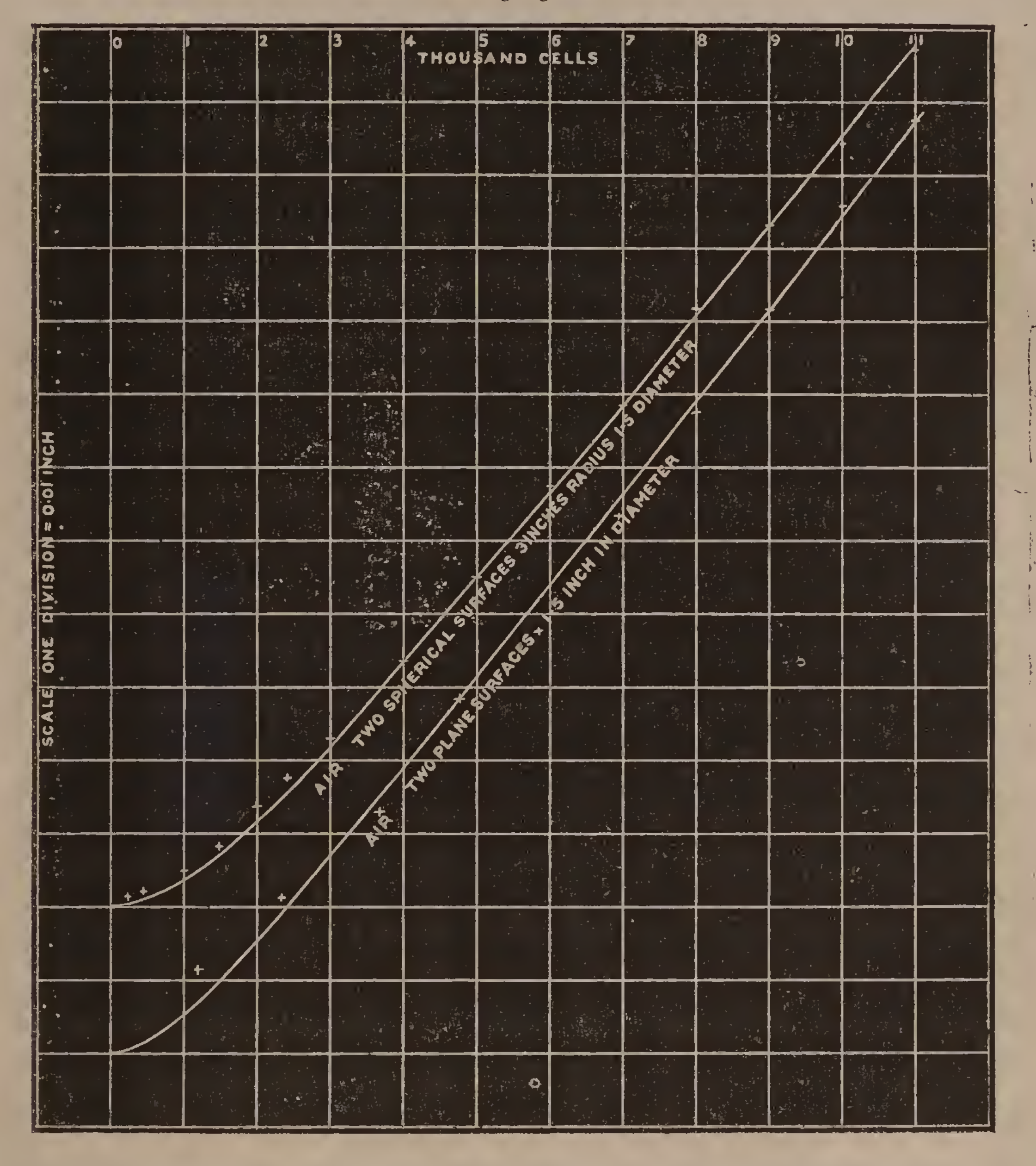


Thousand cells (mille éléments). — Scale : one division = 33MM = 50 thousand millionths of an atmosphere (échelle : une division = 38MM = 50000 millionièmes d'atmosphère). — Hydrogen (hydrogène). — Carbonic acid (acide carbonique).

nous fassions passer la décharge à une distance constante en variant la pression et le nombre des éléments, l'obstacle sur le parcours de la décharge étant *jusqu'à un certain point* proportionnel au nombre de molécules existant entre les extrémités, comme nous le voyons dans les diagrammes (*fig.* 8 et 9), où les points marqués par une

croix sont ceux qui dérivent directement de l'expérience. Il est vrai que le potentiel nécessaire pour produire une décharge est moindre si la pression diminue; toutefois, cela n'est vrai que jusqu'à une certaine limite; après

Fig. 9.



Thousand cells (mille éléments). — Scale : one division = 0,01 inch (échelle : une division = 0,01 pouce). — Air. Two spherical surfaces, 3 inches radius 1,5 diameter (Air. Deux surfaces sphériques de 1^{pc},5 de diamètre). — Air. Two plane surfaces, 1,5 inch in diameter (Air. Deux surfaces planes de 1^{p},5 de diamètre).

qu'elle a été atteinte, le potentiel nécessaire augmente rapidement, et finalement la résistance devient si grande, quand on pousse le vide plus loin, que l'étincelle passe plus facilement entre les pôles placés à la même distance en dehors du tube, dans l'air ou à la pression atmosphérique.

Fig. 10.

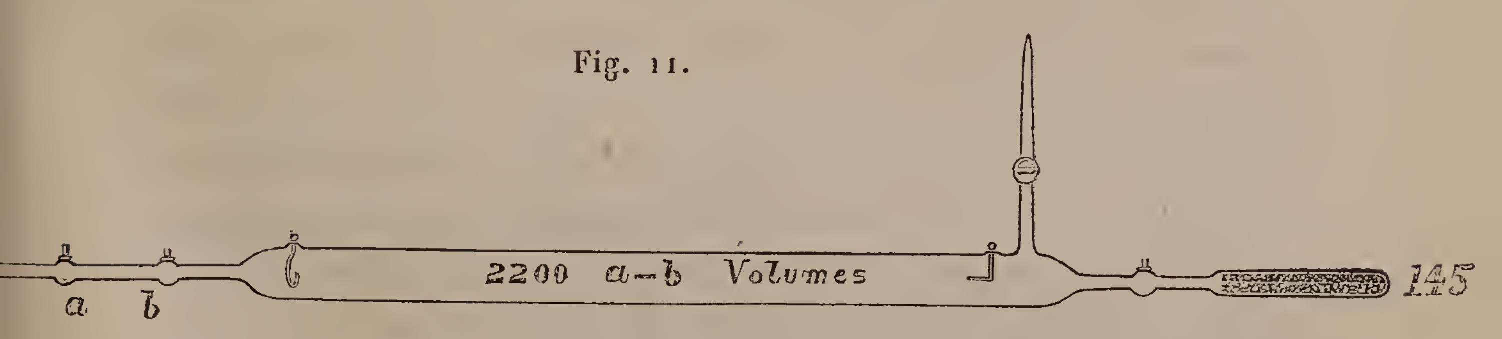
ABSCISSÆ AS THE CUBE ROOT OF THE PRESSURE IN MILLIONTHS OF AN ATMOSPHERE.

THE DISTANCES 0 TO 1, 0 TO 100, 0 TO 1000, &C., SHOW RELATIVELY THE NUMBER OF MOLECULES IN A GIVEN LINEAR SPACE.

Abscisses proportionnelles aux racines cubiques de la pression exprimée en millionièmes d'atmosphère. Les distances de 0 à 1, de 0 à 100, de 0 à 1000, etc., expriment relativement le nombre de molécules contenues dans un espace linéaire donné.

Le diagramme de la *fig.* 10, dans lequel les abscisses sont les racines cubiques des pressions exprimées en millionièmes d'atmosphère, et les ordonnées le nombre d'éléments nécessaires pour produire une décharge entre les pôles dans un tube de 30 pouces ($0^m,762$) rempli d'hydrogène, donne les résultats de l'expérience. La pression du minimum de résistance varie pour les différents gaz. Nous avons constaté qu'elle est de $0^{mm},642 = 845$ millionièmes d'atmosphère pour l'hydrogène et qu'à cette pression le potentiel nécessaire pour produire une décharge dans un tube dont les pôles sont distants de 30 pouces ($0^m,762$) n'est que de 430 éléments. A la pression de $0^{mm},0065$ (8,6 millionièmes) il faut, pour que la décharge ait lieu, un potentiel aussi considérable qu'à une pression de $21^{mm},7$ (28,553 millionièmes) : 8937 éléments. A $0^{mm},00137$ (1,8 millionièmes), 11000 éléments ne donneront pas de résultat. Le vide poussé le plus loin qu'il nous a été possible, en pompant l'hydrogène et en absorbant le résidu au moyen de l'éponge de palladium, a été de 0,00005 de millimètre (0,07 millionième); il offrait une si grande résistance, qu'une étincelle de 1 pouce, fournie par une bobine d'induction, ne pouvait pas traverser le tube. Pour compléter par un exemple ce que je vous ai dit, je vais vous montrer un tube qui con-

Fig. 11.



tient une chambre d'absorption (*fig.* 11). J'attends que le vide soit assez parfait pour qu'une pile tout entière de 14 400 éléments ne puisse plus faire passer un courant; vous voyez que le tube ne présente aucune trace de lumière;

si maintenant je chauffe la matière absorbante de manière à forcer le gaz à entrer dans le tube, avec la décharge d'un nombre bien moins grand d'éléments, 3600 par exemple, le tube s'éclairera, et, si je laisse refroidir de nouveau, la décharge cesse.

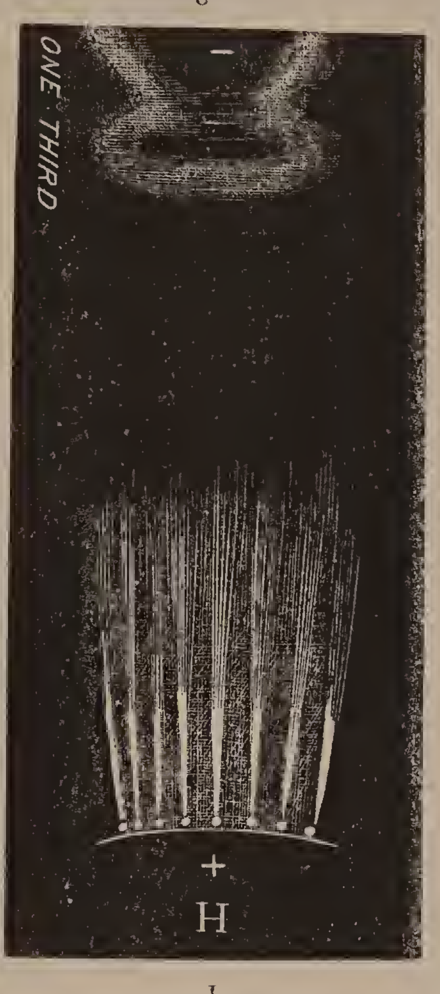
On a pensé qu'il se produit, pendant le passage de l'électricité, une polarisation des extrémités du tube à vide, comparable à celle qui se produit dans le voltamètre, et que cette polarisation augmente la résistance à la décharge électrique; mais, par une longue série d'expériences, nous avons prouvé qu'il n'en est pas ainsi dans les conditions de l'expérience (1). Il est incontestablement vrai que, si l'on interrompt la communication entre la pile et les pôles du tube et qu'on les relie avec un galvanomètre, il se produit une déviation de l'aiguille aimantée; mais nous avons démontré que cette déviation est due entièrement à une petite charge statique, proportionnelle à la capacité des pôles (2).

Nos expériences nous donnent le moyen de jeter quelque lumière sur un phénomène d'électricité atmosphérique, savoir la hauteur approximative d'une aurore boréale, phénomène qui a quelque analogie avec ce que représente grossièrement la figure ci-jointe (*fig.* 12), reproduisant une décharge électrique. Maintenant je vais faire passer le courant des 14400 éléments en entier à travers le large tube 199, contenant un résidu d'air atmosphérique à la pression de 1^{mm}; vous verrez une lumière carminée près du pôle positif et descendant jusqu'à la moitié du tube. Elle rappelle une des traînées lumineuses rouges qui se voient fréquemment dans les aurores boréales. La *fig.* 12 de la *Pl. II* a été copiée sur une photographie d'un de ces phénomènes, prise depuis peu

(1) *Roy. Soc. Proc.*, n° 205, 1880.
(2) *Ibid.*, n° 208, 1880.

dans mon laboratoire. Autour de la partie lumineuse rouge se trouve une bande obscure qui intercepte une portion de la fluorescence du tube de verre ; cette fluorescence bleue est produite par la lumière rouge de cette partie lumineuse rouge ; elle prouve qu'autour de cette lueur rouge il y a une zone absorbante, d'une température moins élevée.

Fig. 12.



$\frac{1}{3}$.

A plusieurs reprises on a essayé de mesurer approximativement la hauteur des aurores boréales ; les observations étaient faites au même moment par des personnes placées à une certaine distance les unes des autres et supposées observer la même partie du phénomène ; mais il est bon de remarquer qu'il règne une grande incertitude dans ces estimations, à cause de la difficulté de savoir si les observateurs ont réellement vu la même bande de l'aurore boréale. Fréquemment, on a assigné à ces phénomènes

des hauteurs considérables, comme 281 milles. Nous allons voir maintenant qu'il est très improbable qu'une décharge électrique se produise à une aussi grande hauteur. Nous avons calculé, d'après l'expérience, que la pression de moindre résistance pour l'air est de $0^{mm},397$ (49816 millionièmes); il résulte que dans l'atmosphère la décharge électrique maxima, et conséquemment la plus brillante, d'une aurore se rencontrerait à une hauteur à laquelle existe cette pression, c'est-à-dire à $37^{milles},67$. Le vide poussé le plus loin qu'il nous a été possible (notre limite n'a pas été dépassée) nous a donné $0^{mm},00055$ (0,07 millionième), ce qui représente la pression atmosphérique à une hauteur de $81^{milles},47$, et comme 11 000 éléments n'ont pas pu produire de décharge, même dans l'hydrogène, à cette faible pression, on peut admettre qu'à cette hauteur la décharge serait beaucoup moins brillante que celle qui se produirait à $37^{milles},67$.

A une hauteur de 281 milles, l'atmosphère n'a qu'une pression de

$$0^{mm},0000000000000000000018$$

ou

$$0,00000000000000000024 \text{ millionième},$$

et même, à $124^{milles},15$ de hauteur, la pression atmosphérique ne serait que de

$$0^{mm},00000001$$

ou

$$0,00001 \text{ millionième}.$$

Il est très improbable que l'apparition d'une aurore boréale puisse avoir lieu à une hauteur même de 124 milles, et il est difficile de concevoir l'existence d'un potentiel électrique capable de vaincre l'énorme résistance qu'il rencontrerait à une hauteur de 281 milles, la raréfaction de l'air étant 54 000 000 000 000 (54 millions de millions) de fois aussi grande qu'à 124 milles.

PRESSION		HAUTEUR	VISIBILITÉ	OBSERVATIONS.
en millimètres.	en millionièmes.	en milles.	en milles.	
0,00000001	0,000013	124,15	1061	Une décharge est peu probable.
0,000055	0,07	81,47	860	Pâle et faible.
0,379	499,0	37,67	585	Maximum d'éclat.
0,800	1053,0	33,96	555	Pâle couleur saumon.
1,000	1316,0	32,87	546	Saumon vif.
1,500	1974,0	30,86	529	»
3,000	3947,0	27,42	499	Carmin.
20,660	27184,0	17,86	403	»
62,000	81579,0	12,42	336	»
118,700	156184,0	9,20	289	Entièrement rouge.

Avant de passer à l'étude de la décharge dans les tubes vides, je veux vous faire connaître quelques phénomènes se rattachant à la décharge de la pile électrique. Je vous ai déjà signalé la différence que présente la longueur de l'étincelle suivant que la décharge se produit entre des pointes ou entre des disques; maintenant je veux signaler à votre attention l'influence qu'exerce la forme de la pointe sur la longueur de l'étincelle. A première vue, il est naturel de supposer que la décharge la plus longue sera due à la pointe la plus aiguë, mais ce n'est pas ce qui arrive; un grand nombre d'expériences, faites avec des pointes de formes variées, ont démontré que les étincelles les plus longues sont données par les pointes de forme parabolique, et cet excès de longueur est dans la proportion de 1,29 à 1 relativement à une pointe en forme de cône de même longueur et de même diamètre à la base. Il est difficile d'assigner une raison à cette différence dans la longueur de l'étincelle, mais il est évident qu'il faut que le potentiel soit plus grand à l'extrémité d'une pointe parabolique qu'à l'extrémité d'une pointe en forme de cône (*fig.* 13).

Si l'on se sert en même temps, pour les pôles, d'une pointe et d'un disque et que l'on rende la pointe alternativement positive et négative, on obtiendra la plus grande longueur d'étincelle avec la pointe négative pour une tension inférieure à celle de 3000 éléments et avec la pointe positive pour une tension supérieure à celle du même nombre d'éléments.

La nature du métal n'a aucune espèce d'influence sur la longueur des étincelles ; il n'y a qu'une exception. Le laiton, le cuivre, l'argent, l'acier, le platine, le magné-

Fig. 13.



sium et le graphite, tous, dans les mêmes conditions, donnent exactement une étincelle de même longueur ; l'aluminium seul donne une étincelle plus longue dans la proportion de 5 pour 4.

Avant le jaillissement de l'étincelle et la formation de l'arc, il se produit ce que nous avons appelé une *décharge en rubans*. Celle-ci présente au pôle positif et au pôle négatif un aspect différent. Vous ne pouvez pas distinguer les caractères distinctifs de cette décharge maintenant que je la produis sous vos yeux, mais ils sont représentés avec un fort grossissement dans la figure, étant admis que les extrémités soient l'une une pointe, l'autre un disque, et que la pointe soit alternativement positive et négative. Quand la pointe est positive, la décharge prend la forme

Fig. 14.



de rubans enroulés (*fig.* 14); quand la pointe est négative, celle d'un pinceau (*fig.* 15). Le courant qui affecte la forme de rubans dépasse de très peu la véritable longueur du jet, c'est-à-dire celle à laquelle l'arc se forme; il n'est que $\frac{1}{2500}$ de la partie du courant qui passe avec l'arc, et celui-ci n'est que la moitié de celui qui est fourni par la

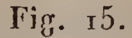


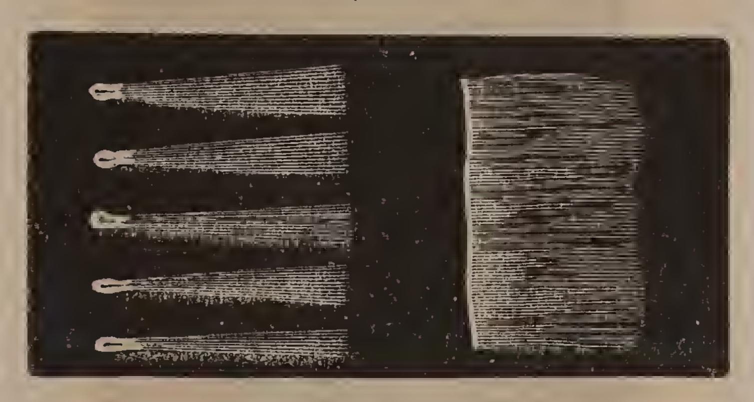
Fig. 15.



pile lorsque le courant est fermé sur lui-même. Quand on examine la décharge en rubans, dans un miroir tournant, avec un microscope construit pour cet usage, on voit que le courant négatif est de beaucoup le plus continu, car, avec la même vitesse de rotation du miroir, la décharge positive produit sur ce miroir une série d'images distinctes, tandis que l'image négative s'étale sous une forme continue, comme le montre la *fig.* 16. Les phénomènes ci-dessus ont été produits avec 8000 éléments; en en employant 11000, nous avons confirmé ces résultats. Les effets pro-

duits sont représentés sur la *fig.* 17 (décharge en rubans entre deux pointes). La décharge négative produit une sorte de pinceau qu'on voit en permanence à l'extrémité inférieure, tandis que la décharge positive consiste en une série de rubans en spirale intermittents, changeant constamment, enveloppant le pinceau formé par la décharge négative sans en altérer aucunement la forme. Ces rubans dépassent la pointe négative, puis se recourbent et remontent en passant à côté d'elle.

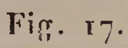
Fig. 16.

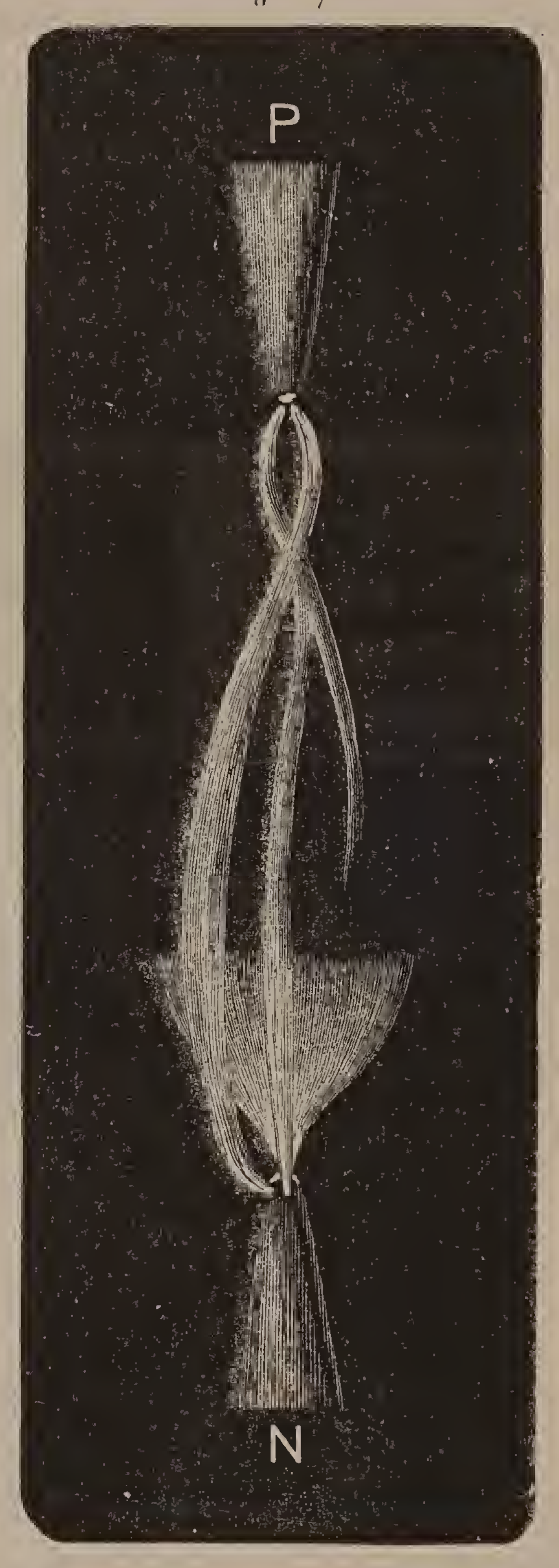


Si j'interpose une très grande résistance entre la pile et les pôles, la décharge en rubans cesse, et l'on voit apparaître de temps en temps une étincelle d'électricité statique, exactement semblable à celle d'une machine électrique à frottement; elle perce une mince feuille de papier, absolument comme le ferait une charge statique. La pile amoncelle par intervalles une charge à ses extrémités, et la décharge se produit aussitôt que le potentiel est suffisant pour se faire un chemin à travers les obstacles que lui présente l'air interposé.

La même chose arrive si j'attache un condensateur aux pôles de la pile; il faut à la pile un temps plus long pour le charger, et, par conséquent, la décharge se produit à des intervalles plus courts ou plus longs suivant que les pôles sont placés à une distance plus ou moins grande. Le condensateur que j'emploie maintenant a la capacité de 1,5 microfarad; il en résulte que la charge accumulée

est très considérable, et que la décharge est comme celle d'une puissante pile électrique. Mais, que la capacité de l'ac-


Fig. 17.



cumulateur soit plus grande ou, par comparaison, infiniment petite, comme il arrive pour les pointes d'un excitateur micrométrique, il s'écoule toujours un intervalle de temps

entre deux décharges successives; l'intervalle de temps peut être si faible que plusieurs millions de décharges se produisent en une seconde, mais le flux n'en est pas moins discontinu, comme nous l'avons vu pour les gouttes qui caractérisent l'écoulement de l'eau.

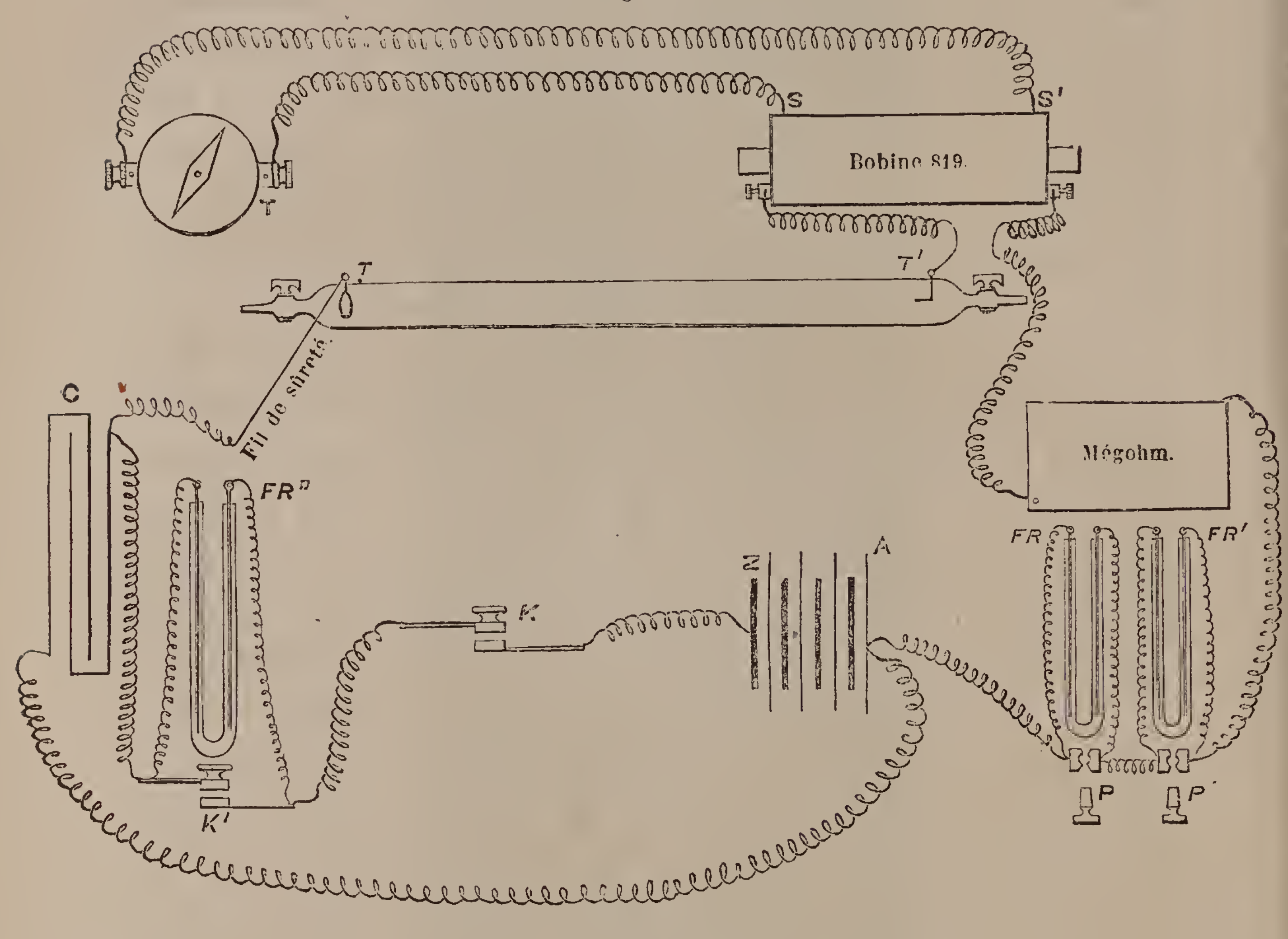
Je vais essayer de vous prouver qu'une décharge, en apparence parfaitement continue, à travers un tube vide dans lequel il n'y a aucun mouvement visible de strates, et dans lequel même le miroir tournant ne fait découvrir aucune intermittence, est néanmoins discontinue. Il est vrai que le nombre des pulsations doit être exprimé par un nombre très élevé, des millions en une seconde; il est donc nécessaire d'avoir recours à un moyen spécial pour les reconnaître : c'est ce procédé que je vais décrire.

Je fais passer le courant fourni par une pile de 2400 éléments à travers le premier fil d'une bobine d'induction et ensuite à travers un tube vide contenant un résidu d'acide carbonique à la pression de $\frac{4}{83}$ de millimètre (tube n° 142, *fig.* 11 de la planche; la figure est la reproduction d'une photographie obtenue en deux secondes et demie). Cette disposition est représentée dans la *fig.* 18, où TT′ est le tube vide réuni par le circuit au premier fil de la bobine 819; ZA représente la pile, reliée du côté A avec des résistances liquides FR, FR′ et avec des résistances de fils métalliques s'élevant en tout à 1 mégohm. Sur le côté Z, on voit un condensateur C relié au pôle Z à travers la résistance liquide FR″. Les extrémités du second fil de la bobine d'induction sont mises en communication avec un galvanomètre sensible de Thomson. S'il y a une intermittence quelconque dans le courant à travers le tube, une action se fera sentir sur le galvanomètre *dans certaines circonstances,* je veux dire pourvu que l'augmentation et la diminution du courant se produisent par périodes inégales.

Je vais maintenant établir la communication avec la

pile; vous voyez qu'alors il y a déviation du galvanomètre à gauche au moment du contact; je laisse maintenant l'aiguille revenir au repos, puis j'interromprai le contact; il en résulte une déviation en sens contraire (à droite). On dit que le premier courant est inverse, le second direct. Je fais de nouveau passer le courant à

Fig. 18.



travers le premier fil de la bobine d'induction et de là à travers le tube, mais au commencement je ferme, à l'aide d'une clef, le fil induit, sur lui-même, pour que le galvanomètre ne soit pas influencé lorsque je rétablirai la communication avec la pile; maintenant que les strates sont parfaitement immobiles, je fais passer le courant induit dans le galvanomètre en enlevant la clef, et vous voyez qu'il en résulte une légère déviation *permanente* du galvanomètre. Cela prouve que la décharge dans le tube

vide, bien que parfaitement continue en apparence, est véritablement intermittente; la déviation étant à droite, nous reconnaissons que le courant est direct ou d'interruption, ce qui nous indique que la décharge à travers le tube augmente avec une lenteur relative, puis s'écoule plus rapidement. Si l'augmentation et la diminution se produisaient dans des temps égaux, le galvanomètre ne présenterait pas de déviation.

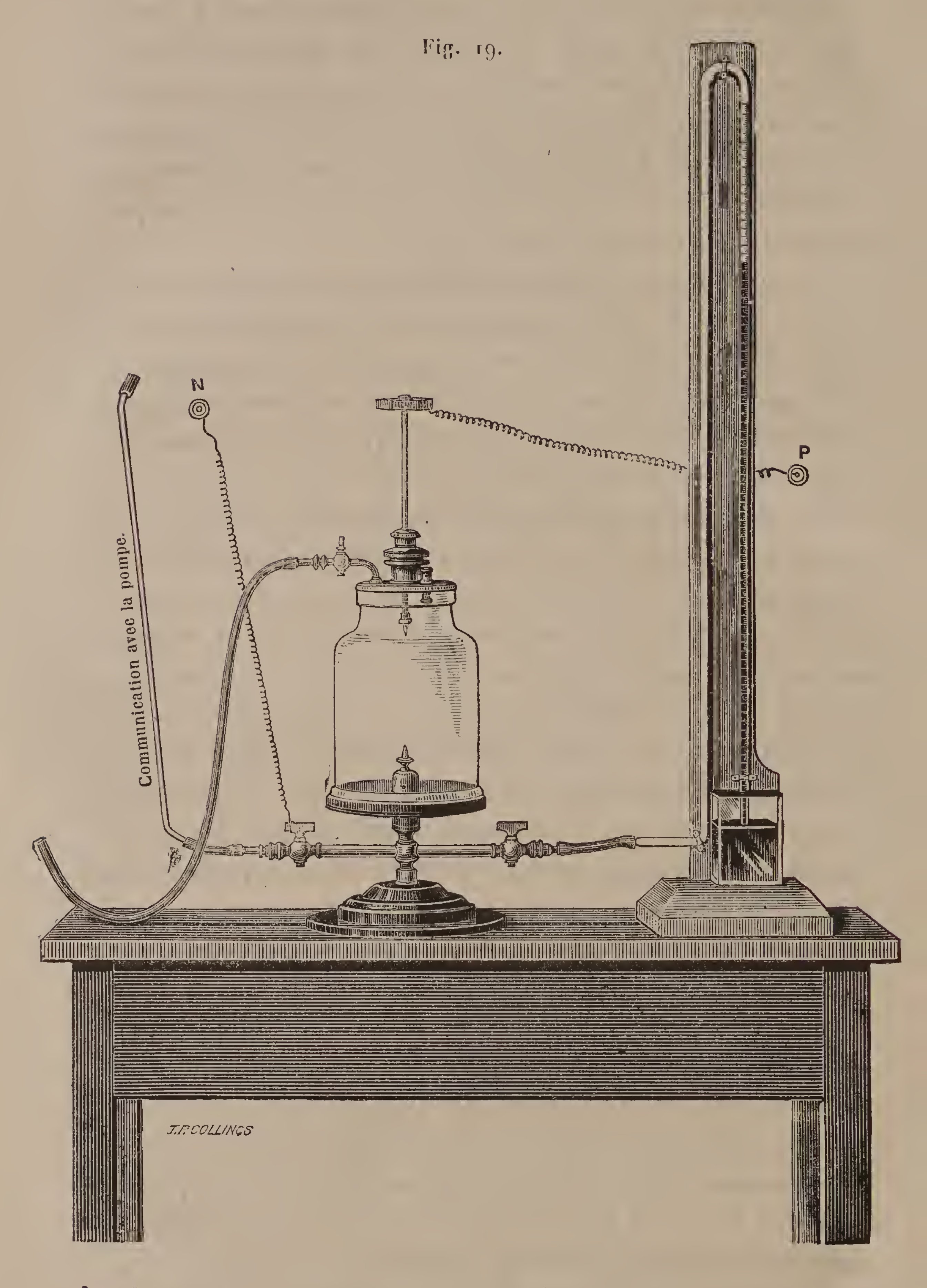
Lorsqu'on place les extrémités d'un téléphone sur le circuit entre la pile et un tube vide, les pulsations sont quelquefois assez prononcées pour produire un son perceptible quand on approche le téléphone de l'oreille; mais le téléphone n'est pas apte à rendre évidentes des intermittences d'un ordre très élevé.

Un phénomène remarquable se produit quand on fait passer une charge à travers un vase clos contenant de l'air ou un gaz dans certaines limites de pression; je vais essayer de vous le faire connaître. Aussitôt que la communication est établie entre la pile et les pôles du récipient, il se produit une soudaine dilatation du gaz, comme vous le voyez (*fig.* 19) par la dépression du mercure dans le tube mis en communication avec la cloche; et aussitôt que l'on interrompt la communication avec la pile, le gaz reprend subitement et presque exactement son premier volume; il conserve néanmoins une petite augmentation de volume, due à une légère élévation de la température; le mercure monte dans le tube presque jusqu'à son premier niveau. L'effet est le même que celui qu'on obtiendrait si une vessie vide suspendue entre les pôles était tour à tour remplie et vidée subitement. Le rapport entre l'accroissement de volume (pression) et le volume normal, dans nos expériences, s'est élevé quelquefois jusqu'à 1,71 pour 1; d'autres fois, cet accroissement était à peine sensible; dans le cas présent, il est de 1,4 pour 1.

La décharge dans la cloche a été photographiée une fois,

et l'axe central, ou l'arc proprement dit, a été mesuré sur

Fig. 19.



la photographie; on a calculé quelle température il aurait

dû avoir s'il avait été la cause de la dilatation soudaine; on a trouvé 16000°C. On a fait aussi des expériences pour déterminer la température de différentes parties de l'arc, et l'on a trouvé qu'un fil de platine de $\frac{1}{1000}$ de pouce de diamètre était fondu aussitôt, mais le métal ne se réduisait pas en vapeur, comme il eût fait certainement si la température avait pu atteindre 16000°C. Après un grand nombre d'expériences et de considérations, on a fini par conclure que cette énorme et soudaine dilatation ne pouvait pas être attribuée à une subite élévation de la température, mais provenait de ce que les molécules de gaz étaient écartées des pôles et projetées, sous l'influence de l'électricité, contre les parois de la cloche qui les contient.

Nous avons prouvé expérimentalement que la décharge dans un tube vide ne diffère pas notablement de celle qui a lieu dans l'air ou dans d'autres gaz, aux pressions atmosphériques ordinaires; elle ne peut être considérée comme un courant dans l'acception ordinaire du mot, ni comme analogue à un fait de conductibilité à travers les métaux, et conséquemment elle doit avoir le caractère d'une décharge brisante, ses particules agissant comme véhicules d'électrisation. Par exemple, un fil métallique ayant une différence donnée de potentiel entre ses deux extrémités peut permettre le passage d'un courant, mais d'un seul courant; tandis que nous avons trouvé, par des mesures exactes, qu'avec une différence donnée de potentiel entre les extrémités d'un tube vide il peut passer des courants de force variable entre 1 et 135.

Nous avons trouvé, en outre, que la résistance d'un tube vide, différente de celle d'un fil métallique, n'augmente pas en proportion de la distance entre les extrémités.

Donnons un exemple : on a trouvé que, dans un tube Spottiswoode (*fig.* 20) muni d'un pôle mobile, pouvant être placé à une distance voulue de l'autre, pour une dis-

tance 7 fois aussi grande entre les deux extrémités du tube, la résistance était seulement double. En outre, la diminution de potentiel n'est pas uniforme pour d'égales augmentations de distance entre les extrémités d'un tube vide, comme elle l'est pour d'égales augmentations de la longueur d'un fil.

Pour la déterminer, nous nous sommes servi d'un tube avec dix-sept anneaux insérés à égales distances l'un de l'autre (*fig.* 20); à ces anneaux étaient attachés des fils métalliques qui passaient à travers les parois du tube et y étaient soudés. Un pôle de la pile communiquait avec l'anneau n° 1 du tube; le dernier anneau et le second pôle de la pile, reliés avec le fil de terre, étaient à zéro.

Au moyen d'un électromètre représenté *fig.* 21 et dont la plaque d'induction pouvait être mise en communication avec chaque anneau successivement, on trouva que la différence de potentiel entre la première paire d'anneaux, en comptant à partir du pôle relié à la pile, était 5 fois aussi grande qu'entre le huitième et le neuvième, et que, entre le seizième et le dix-septième, elle était double de celle qui existait entre le huitième et le neuvième. Si, pour compléter la démonstration, je suspends un certain nombre de balles de moelle de sureau à un fil mouillé dont je mets un bout en communication avec l'un des pôles de la pile et l'autre avec la terre, l'autre pôle de la pile étant aussi mis en communication avecla terre, vous remarquerez une diminution uniforme de l'écartement des balles, parce que le potentiel diminue uniformément pour des distances égales; cela n'a pas lieu lorsque les balles de moelle de sureau sont suspendues aux anneaux d'un tube vide, comme vous le voyez quand je fais communiquer le premier anneau avec un pôle de la pile et l'autre avec la terre.

Revenons aux phénomènes que présentent les tubes vides. On verra que les strates prennent leur origine au pôle positif. Étant donné un tube contenant un certain

gaz, à une certaine pression, il ne se produit d'abord qu'une lueur (¹) : elle se forme à l'extrémité positive ; puis,

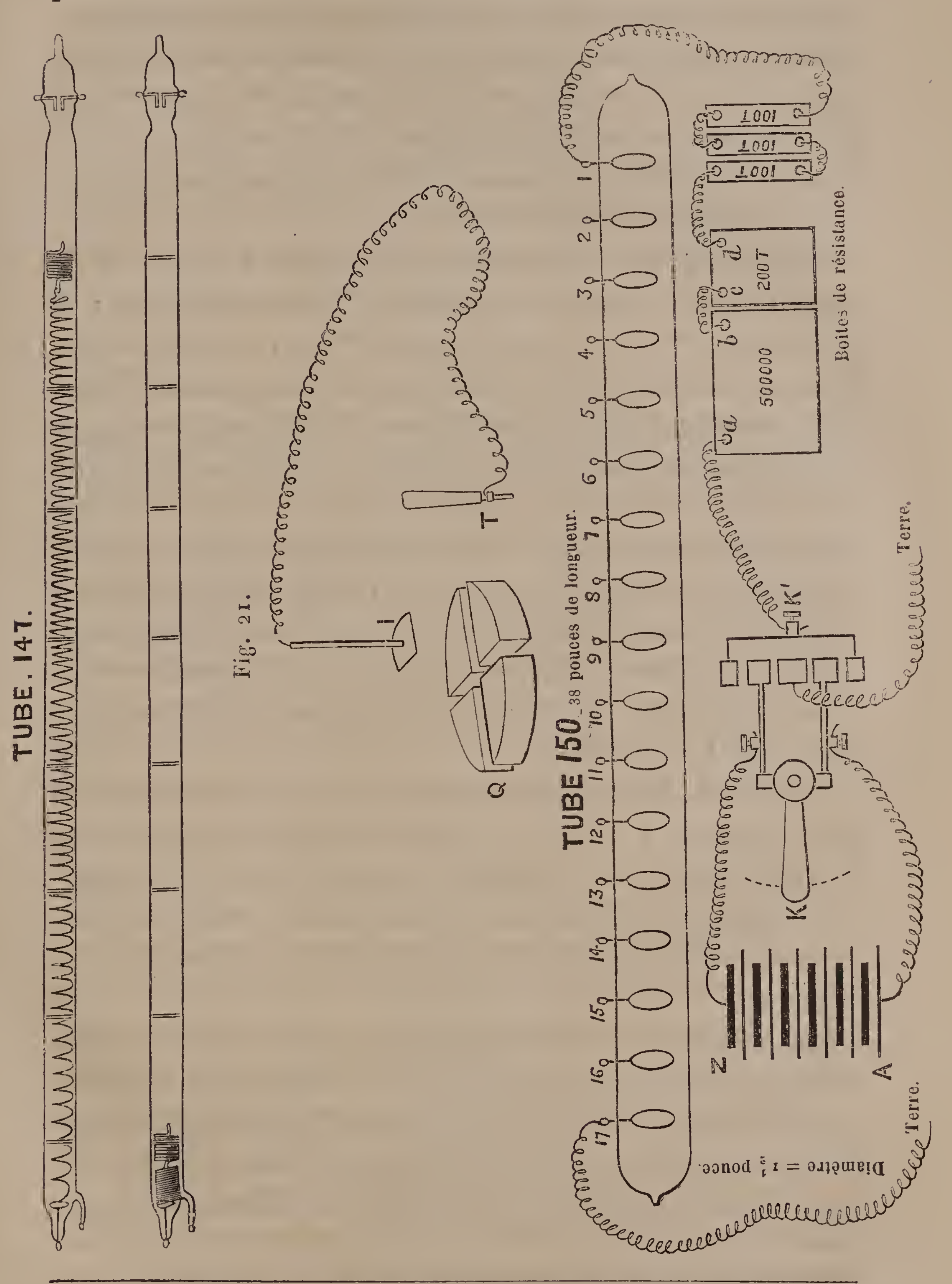


Fig. 20.

Fig. 21.

(¹) Il est possible que les *éclairs en boule* soient de la nature de cette unique lueur ou strate, qu'ils soient également chargés comme une bou-

au fur et à mesure que l'on pousse le vide plus loin, la lueur se détache, en se portant vers l'extrémité négative et en étant suivie par d'autres lueurs, dont le nombre augmente graduellement jusqu'à une certaine limite. C'est ce que je vais vous indiquer avec l'aide de M. Cottrell, en projetant des copies de photographies, faites dans mon laboratoire, de tubes contenant de l'hydrogène sous des pressions graduellement décroissantes.

Si je mets en communication le pôle fixe d'un tube Spottiswoode, contenant un résidu d'acide carbonique à la pression de 1^{mm}, avec le pôle positif d'une pile de 2400 éléments, après avoir d'abord rapproché très près de l'électrode positive le pôle mobile (que j'ai fait communiquer préalablement avec le pôle négatif), vous apercevrez une seule strate. J'incline le tube de manière à éloigner le pôle négatif. Maintenant vous voyez trois strates (*fig.* 10 de la planche); si j'éloigne de plus en plus l'extrémité négative, de nouvelles strates se précipitent une à une de l'extrémité positive, et le tube finit par se remplir de nos gouttes électriques, jusqu'à une distance constante du pôle négatif (*fig.* 9 de la planche).

Je dois ici appeler votre attention sur la ressemblance que présentent les strates produites par l'électricité dans un tube vide, avec les figures formées par le lycopode et accusant les vibrations acoustiques de l'air; ces figures se trouvent dans l'Ouvrage de M. Tyndall sur *le Son* (*fig.* 22).

En employant le même potentiel, on fait varier le phénomène en variant la quantité de courant que l'on fait passer à travers le tube, et l'on peut facilement régler cette quantité en interposant des résistances entre la pile et le tube. Quand on augmente le courant, le nombre de strates

---

teille de Leyde et qu'ils soient projetés par une décharge électrique se produisant derrière eux, de même qu'une impulsion mécanique lance une couronne (*vortex ring*).

augmente dans quelques tubes, mais dans d'autres ce nombre diminue.

Un changement dans la quantité du courant produit fréquemment un changement total dans la couleur des strates. Par exemple, dans un tube d'hydrogène, elles passent du bleu de cobalt à l'œillet (*fig.* 4 et 3 de la planche). En outre ce changement modifie les spectres des strates. Bien plus, les spectres des pôles lumineux et ceux des strates sont différents; ordinairement les spectres les plus brillants se produisent au pôle négatif.

Fig. 22.



Si la décharge est irrégulière et si les strates ne sont pas distinctes, un changement dans la quantité du courant les rend distinctes et immobiles; très souvent on obtient une phase d'immobilité, en appliquant avec soin une résistance extérieure, et ensuite, avec l'intervention d'une plus grande résistance, une nouvelle phase de mobilité; en augmentant la résistance, on amène une nouvelle période de stratification distincte et immobile.

A pression égale, et avec le même courant, le diamètre du tube modifie le caractère et la compacité de la stratification (*fig.* 23), comme vous le voyez quand je fais passer le courant dans le tube n° 161, qui contient un résidu d'hydrogène. Ce tube est divisé en deux parties, l'une de 18 pouces (0^m,4572) de long et de 1,15 pouce (0^m,0292) de diamètre intérieur, l'autre de 17,5 pouces (0^m,4445) de long et de 0,975 pouce (0^m,0248) de diamètre. La pile dont je me sers se compose de 4800 éléments, et vous voyez que la forme et le rapprochement des strates dans les deux tubes présentent une différence notable, selon que le pôle du tube étroit est positif ou négatif. C'est dans le voisi-

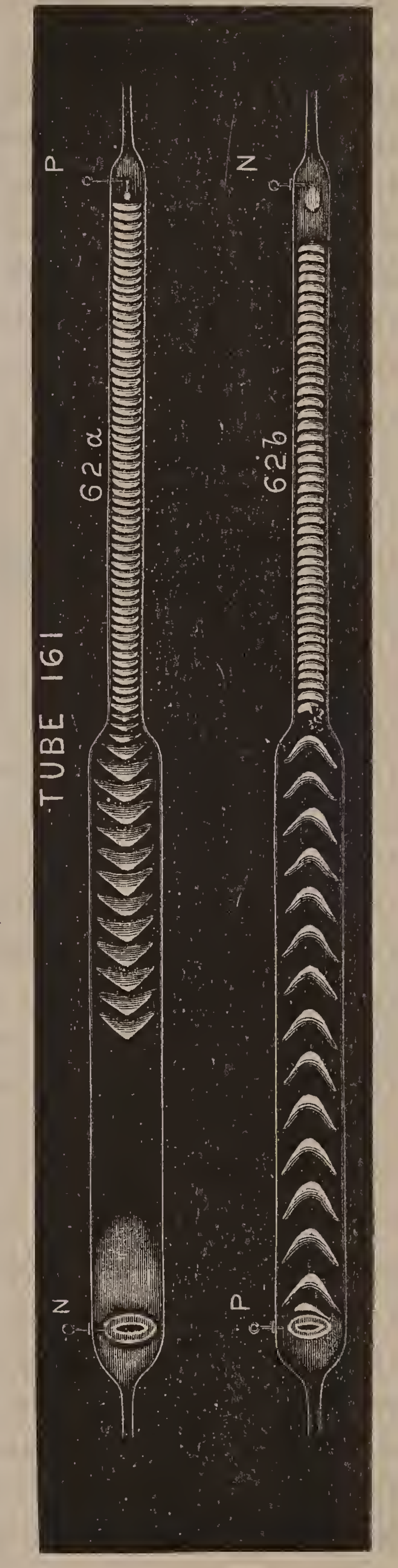


Fig. 23.

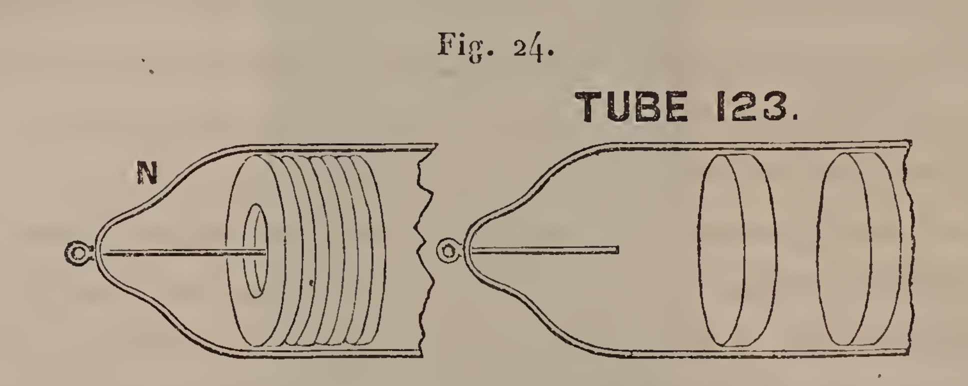
nage des strates que se manifeste la plus grande chaleur. Nous avons constaté ce fait très facilement, quand le tube contient une seule strate, ou un petit nombre de strates séparées par de grands intervalles. Il y a tout lieu de croire que, même dans une décharge obscure, comme celle qui a lieu au voisinage de l'extrémité négative, il peut y avoir une sorte de formation stratifiée, puisque nous avons trouvé un développement de chaleur dans une partie d'un tube qui n'émettait pas de lueur, sauf à ses extrémités.

On fait des tubes à vide, qui ne sont pas ouverts d'un bout à l'autre, mais qui sont formés d'un certain nombre de chambres séparées, dont quelques-unes sont enclavées dans les autres. La bobine d'induction éclaire ces tubes très vivement, mais la pile ne peut pas produire le même effet, car aucune décharge ne peut se produire à travers. D'un autre côté, les courants alternatifs d'une bobine d'induction chargent complètement ce genre de tubes, en premier lieu d'électricité positive, ensuite d'électricité négative, et produisent une illumination par l'effet de la charge et de la décharge alternatives des parois. Quand je ferme le courant de la pile, vous apercevez une lumière, quand je le renverse vous en apercevez une autre, et en opérant ces deux actions avec rapidité je rends le courant un peu plus persistant. Mais j'ai un commutateur au moyen duquel je puis renverser le courant 350 fois en une seconde : vous voyez qu'avec cet instrument j'obtiens dans le tube une lumière du plus vif éclat.

Presque toujours il y a un intervalle obscur près du pôle négatif, mais parfois nous avons trouvé des tubes que les strates remplissent complètement ; les dernières se trouvent enfilées par le fil vers l'extrémité négative (*fig.* 24). Malheureusement, je ne puis vous faire voir de tubes de ce genre, car ceux qui ont présenté ce phénomène ont changé complètement lorsque le courant les eut traversés très peu de temps.

Avec l'aide de mes deux préparateurs, MM. James Fram et Ernest Davis, je vais faire passer sous vos yeux plusieurs tubes remplis de différents gaz à différents degrés d'épuisement, afin que vous puissiez voir par vous-mêmes les strates dans toute leur beauté et témoigner des changements dont je viens de vous parler.

Fig. 24.



En premier lieu, je vous montrerai un tube dans lequel on a obtenu une série de lueurs semblables à celles que représente une des photographies qui ont été projetées sur l'écran : c'est le n° 148, avec un résidu d'hydrogène à la pression de 4^{mm} : ce tube est mis en communication avec 7920 éléments. La *fig.* 8 de la planche nous montre ce phénomène; elle est faite d'après une photographie obtenue en quatre secondes.

Le tube 201, représenté par la *fig.* 7 de la planche, renferme de l'hydrogène à la pression de $0^{mm},8$; 3600 éléments; résistance interposée, de 1500000 ohms : on a produit une stratification rapprochée, parfaitement immobile. La figure est copiée d'après une photographie obtenue en trois secondes.

Le tube 139, représenté par la *fig.* 7 de la planche, renferme de l'hydrogène à la pression de $0^{mm},8$; 3600 éléments; résistance interposée, de 200000 ohms : il se produit une série de doubles strates bleues d'une grande beauté, avec une ligne carmin entre les strates jumelles. La figure est copiée d'après une photographie obtenue en une seconde et demie.

Tube 139. — Si l'on interpose dans le circuit une résistance de 500 000 ohms, au lieu de 200 000, le nombre des strates est réduit et elles prennent la couleur œillet. Excepté ce qui concerne la couleur, ce phénomène est représenté sur la planche (*fig.* 6). La figure est copiée d'après une photographie obtenue en trois secondes.

Le tube 130 contient de l'hydrogène à la pression de $0^{mm},8$; $2400^{él}$; résistance interposée, de 60000 ohms : il se produit une série de strates en forme de langues, qui se croisent l'une l'autre comme les traits de la lettre X et restent parfaitement immobiles. Ce phénomène est absolument le même que celui que présente un autre tube dont vous voyez la photographie projetée sur l'écran. Le tube 130 est représenté sur la planche (*fig.* 6); il est copié d'après une photographie obtenue en deux secondes et demie.

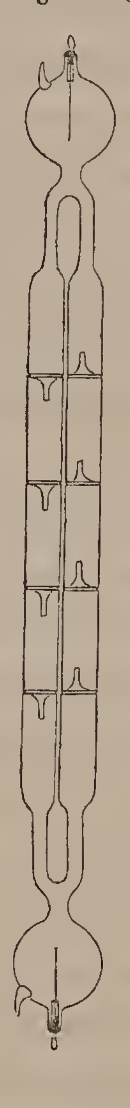
Le tube 333 renferme de l'hydrogène à la pression de $0^{mm},8$; 3600 éléments; une résistance interposée de 150 000 ohms; série de strates doubles, en forme de langues réunies à leur partie la plus étroite. Ce phénomène est représenté *fig.* 5 de la planche. Cette figure reproduit une photographie obtenue en trois secondes.

Avant de passer au tube suivant, je vous en ferai voir un (n° 51) avec un vide d'acide carbonique; l'extrémité négative est formée par un fil métallique de 19 pouces en forme d'une spirale ($0^{m},4826$), l'extrémité positive étant un anneau. Si l'on fait passer le courant d'une pile de 1200 éléments à travers le tube, en interposant d'abord une résistance de 500000 ohms, environ 2 pouces seulement de l'extrémité négative paraissent enflammés; quand on écarte graduellement la résistance, une portion de plus en plus grande du fil en spirale s'illumine, jusqu'à ce qu'enfin il brille tout entier d'un vif éclat. La décharge négative exige, pour passer, plus de place que la positive.

Je vous montrerai un tube (n° 163, *fig.* 25), composé

de deux branches réunies par le haut et par le bas. Dans chacune d'elles est une série d'entonnoirs dont la large ouverture occupe toute la branche; les ouvertures des entonnoirs sont placées dans un sens sur une branche, et en sens contraire sur l'autre. Si l'on met les extrémités en communication avec la pile de 3600 éléments, le courant

Fig. 25.



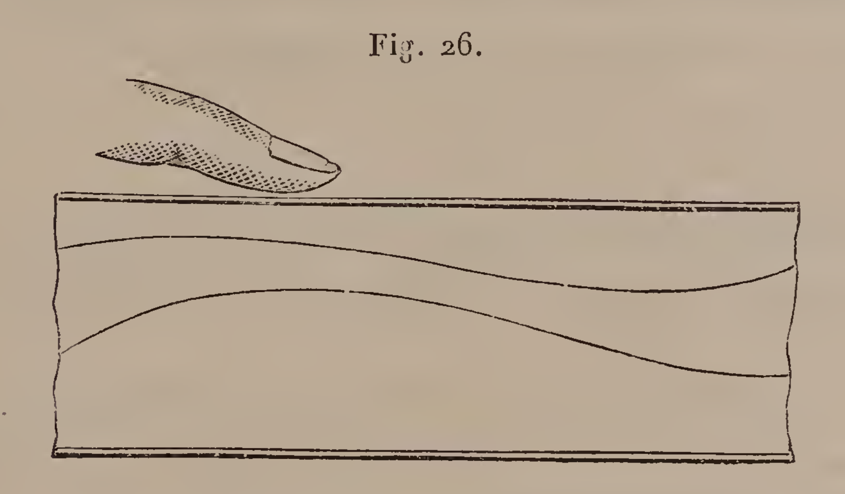
paraît libre de passer soit dans les deux branches, soit à travers l'une ou l'autre, mais il descend invariablement par la branche dans laquelle l'ouverture large des entonnoirs est tournée vers le pôle négatif. Il traverse alternativement la branche droite ou la branche gauche, suivant que je rends négative l'extrémité supérieure ou l'extrémité inférieure du tube : nouvel exemple montrant encore que la décharge négative exige, pour passer, un espace plus

large que celui qui est nécessaire pour la positive. Ce phénomène est représenté par les *fig.* 11 et 12 de la planche.

Les photographies qui reproduisent les figures de la planche ont été prises dans mon laboratoire, par M. H. Reynolds, sur plaques sèches.

Très fréquemment, quand le vide est poussé très loin, la décharge devient très sensible à l'approche du doigt ou de tout autre conducteur en communication avec la terre ou chargé par une autre source d'électricité; le même fait se produit si l'on rend le courant intermittent au moyen

Fig. 26.



d'un intervalle d'air dans une des communications (étincelle aérienne) (voir *fig.* 26).

Les préparatifs que l'on a dû faire pour cette conférence ont employé un temps considérable. En premier lieu, la plupart des tubes que je vous ai montrés ont dû être préparés spécialement dans les trois derniers mois et réservés dans ce but : car tous les tubes perdent complètement leur caractère quand on les expose fréquemment au passage d'un courant, et alors ils ne présentent plus les beaux spécimens de stratifications que vous avez vus. Il n'était pas possible d'enlever la pile de mon laboratoire; son mode de construction ne le permettait pas. J'ai donc fait exécuter une série entièrement neuve; elle a été faite de telle manière qu'elle peut être enlevée sans difficulté.

La construction de la pile a été commencée en juin 1877, terminée en août 1880. Le changement de la pile a exigé quinze jours et a été complet dans la seconde semaine de décembre.

Il me reste à vous remercier de la flatteuse attention que vous m'avez accordée, malgré des conditions météorologiques si contraires (¹).

SUR LA VISCOSITÉ DES GAZ TRÈS RARÉFIÉS;

Par M. William CROOKES.

La viscosité ou frottement interne d'un gaz est la résistance qu'offre ce gaz au passage d'un corps qui le traverse.

Dans un Mémoire lu en 1859 devant l'Association britannique, Maxwell (¹) donne la définition suivante du frottement interne des gaz :

« Quand des particules qui ont la vitesse moyenne de translation et qui appartiennent à une couche de gaz passent de cette couche à une autre qui possède une vitesse moyenne de translation différente, et quand elles passent sur les particules de la seconde couche, elles exercent sur les particules de cette seconde couche, en les heurtant, une force tangentielle qui constitue le frottement interne des gaz. Le frottement total entre deux portions de gaz séparées par une surface plane dépend de l'action totale exercée entre toutes les couches par un côté de cette surface sur le côté opposé des couches contiguës. »

(¹) Un ouragan de neige très violent eut lieu le 18 janvier.

(¹) *Phil. Mag.*, 4ᵉ série, t. XIX, p. 31.

On a commencé les présentes recherches par des expériences ayant pour but de faire la différence entre le frottement du pivot portant les ailettes d'un radiomètre et la viscosité du gaz résiduel. Dans le Mémoire que je viens de signaler, Maxwell a fait cette observation digne de remarque, que, théoriquement, le coefficient de frottement, la viscosité, doit être indépendant de la densité du gaz, mais en même temps il convenait que les seules expériences dont il eût connaissance sur ce sujet ne parussent pas s'accorder avec son opinion.

Des expériences furent donc faites avec le plus grand soin par Maxwell, pour mettre à l'épreuve une conséquence aussi remarquable d'une théorie mathématique, et en 1860 il publiait [1] le résultat de ses recherches sous le titre de *La viscosité ou le frottement interne de l'air et des autres gaz*. Il a trouvé que pour l'air le coefficient de frottement était le même pour les pressions entre 760^{mm} et 10^{mm} de la colonne de mercure, et les résultats des calculs faits d'après cette hypothèse s'accordèrent parfaitement avec les résultats de l'expérience.

L'appareil dont Maxwell se servait n'était pas construit pour des expériences se faisant à des pressions inférieures à 10^{mm} de mercure.

Dans le *Philosophical Magazine* de juillet 1878, on trouve la traduction d'un Mémoire de MM. Kundt et Warburg, *Sur le frottement et la conductibilité de la chaleur par les gaz raréfiés,* dans lequel les lois formulées théoriquement par Maxwell étaient examinées pour des vides plus parfaits.

La théorie de Maxwell, que la viscosité des gaz est indépendante de leur densité, présuppose que la distance moyenne de libre parcours des molécules entre leurs collisions est très petite eu égard aux dimensions de l'appareil;

---

(1) *Phil. Trans.*, 1866, Ire Partie, p. 249.

mais, étant admis que la distance moyenne de libre parcours augmente en raison directe de l'expansion, tandis que la distance entre les molécules augmente seulement comme la racine cubique de l'expansion, il n'est pas difficile, avec la pompe de Sprengel, de produire un vide dans lequel la distance moyenne de libre parcours puisse être mesurée en centimètres et même en pieds ([1]) et, dans des vides semblables, il est probable que la loi de Maxwell ne s'appliquerait pas.

MM. Kundt et Warburg ont trouvé que, pour des pressions variant entre 760^{mm} et $1^{mm},5$, le coefficient de viscosité de l'air restait constant, mais qu'à des vides plus élevés il n'en était plus ainsi; cependant ils ne disaient pas jusqu'à quel point le vide a été obtenu, mais ils disaient seulement vides I, II, III, IV.

Comme j'ai eu l'occasion de faire beaucoup d'expériences concernant la mesure des vides supérieurs et que je puis facilement mesurer des vides de $\frac{1}{10000000}$ d'atmosphère et même encore plus élevés, on m'a proposé de continuer ces expériences sur la viscosité des gaz à des vides très hauts, et en même temps de consigner tous les résultats que ces expériences m'auraient donnés.

J'ai institué ces expériences au commencement de 1876, et je les ai continuées jusqu'à ce jour. Pendant ce

([1]) Ainsi, si l'on admet que la distance moyenne de libre parcours des molécules de l'air à la pression ordinaire est $\frac{1}{10000}$ de millimètre, dans un vide à $\frac{1}{10000}$ d'atmosphère la distance moyenne de libre parcours sera de $0^{m},001$; pour un vide de $\frac{1}{1000000}$ d'atmosphère la distance de libre parcours sera $0^{m},010$ et, dans un vide de $\frac{1}{100000000}$ d'atmosphère, vide facile à obtenir avec la pompe dont je me suis servi, la distance moyenne sera de plus de 10^{m}. Ce vide est égal à celui de l'atmosphère à 120^{km} au-dessus de la Terre. Si la distance au-dessus de la Terre augmente encore, la distance moyenne de libre parcours entre les molécules s'approche rapidement des distances planétaires, et, à la distance de 265^{km} au-dessus de la Terre, la distance moyenne de libre parcours est à peu près de 13400000^{km}, et à 100^{km} plus haut le vide est tel, que la distance moyenne de libre parcours serait celle qui nous sépare de Sirius.

temps, je me suis servi d'appareils de formes différentes, et l'habileté que l'on a acquise dans leur fabrication a permis d'y apporter des complications et des perfectionnements reconnus utiles. Les résultats des premières observations n'ont plus grande valeur, mais le temps que j'y ai consacré ne peut pas être considéré comme perdu, puisque de ces expériences est sorti l'appareil très perfectionné que j'emploie maintenant. Je ne dirai donc rien des premiers appareils, mais je commencerai par la description de celui que j'ai fait en dernier lieu.

La balance à torsion servant à mesurer la viscosité, et que j'ai employée pour toutes les expériences, est très compliquée. Elle consiste en une boule de verre a (*fig.* 2), munie d'une pointe à son extrémité inférieure b, et scellée à un tube de verre long et étroit cc.

Dans la boule se trouve une plaque de mica d, suspendue à un fil de verre de $0^m,65$ de longueur, qui est attaché au bout supérieur du tube cc et pend verticalement. La plaque de mica est chauffée au rouge et une de ses moitiés est couverte de noir de fumée. Le tube cc a une longueur de $1^m,20$ et est pointu à ses deux extrémités eb (*fig.* 1); les pointes sont exactement dans l'axe vertical du tube.

Des bobèches sont solidement fixées à b et e, à un support, de manière à recevoir la pointe de la boule et la pointe du tube, qui, dès lors, ne peuvent se mouvoir qu'en tournant autour de l'axe vertical. Comme le fil de verre n'est attaché que par le haut à e, quand on tourne le tube, la torsion du fil fait osciller la plaque de mica suivant le même axe.

La plaque de mica d n'est pas fixée directement à la fibre de suspension, mais par l'intermédiaire d'un fil d'aluminium tordu f, qui a environ 12 pouces de long et auquel est attaché un miroir de verre platinisé. Le tube opposé au miroir est soufflé sous forme d'un cylindre

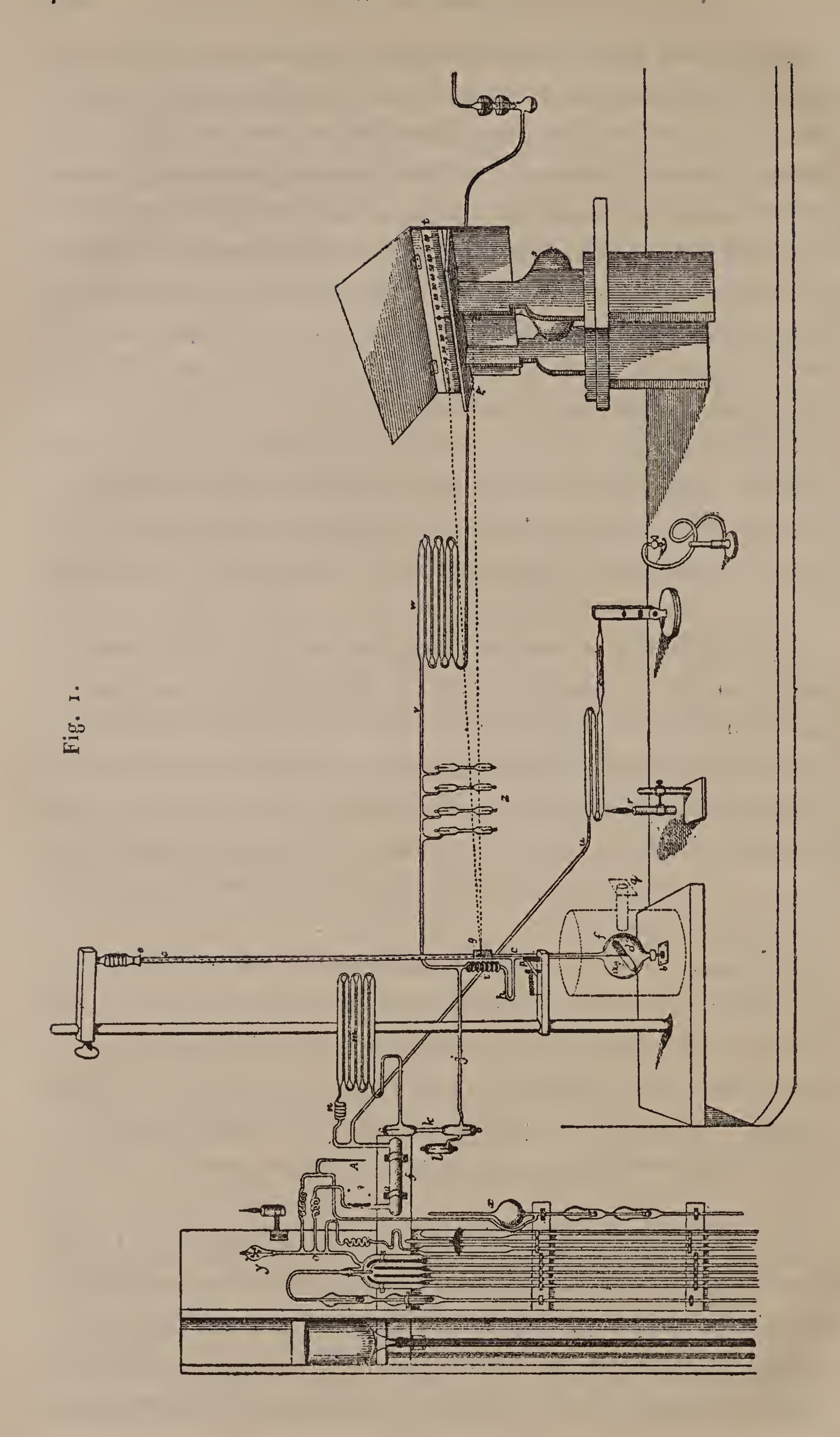
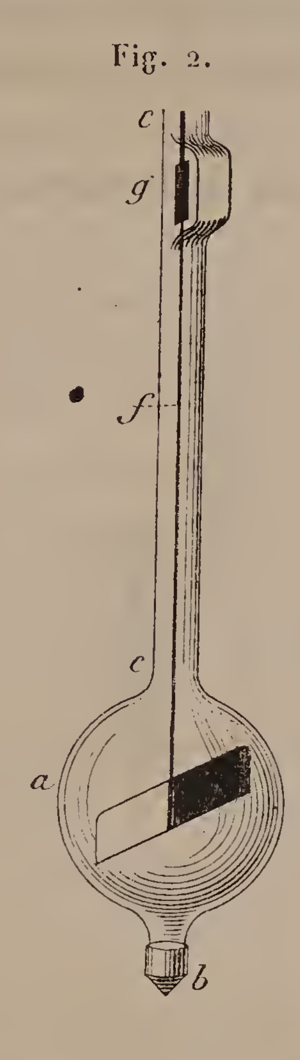


Fig. 1.

mince qui a environ le double de son diamètre primitif, et l'on fait coïncider le centre de courbure aussi exactement que possible avec la fibre-axe de mouvement du miroir. Il y a trois raisons pour lesquelles le miroir est placé à quelque distance au-dessus de la plaque de mica au lieu d'être très rapproché : 1° la torsion accusée par le

Fig. 2.



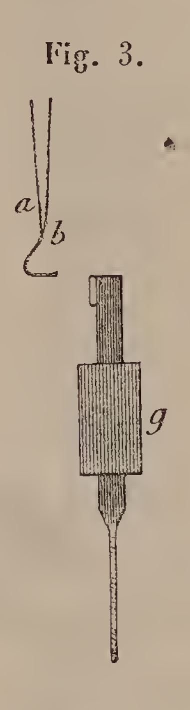
rayon réfléchi est bien moindre quand la lumière traverse un cylindre que quand elle traverse une sphère; 2° la lumière provenant de la lampe et tombant sur le miroir peut se diffuser suffisamment pour produire une répulsion de la surface noire; 3° on peut, pour diminuer la variation de température, emballer complètement dans de la ouate ou plonger dans de l'eau la sphère et la plaque de torsion.

Le poids total de la plaque de mica, du miroir et du support d'aluminium est de 5,69 grains. C'est à dessein

que ces objets sont faits très légers, et, pour rendre les effets de la viscosité très apparents, la fibre de verre est de la plus grande finesse qui soit compatible avec le degré de solidité indispensable; son diamètre est d'environ $\frac{1}{1000}$ de pouce. Il faut observer les plus grandes précautions pour attacher à chaque bout de l'appareil une fibre aussi mince; sinon elle se briserait à un joint, quand on viendrait à appliquer la torsion. Voici le procédé qui a été trouvé le plus convenable :

On étire un morceau de baguette de verre de $0^{mm},5$ de

Fig. 3.



diamètre; on laisse adhérente à la baguette la fibre ainsi obtenue, et l'on en casse le bout libre à la longueur voulue. Ce bout brisé de la fine fibre de torsion est inséré dans le bout le plus large d'un tube de verre a, un peu conique (*fig.* 3); ce tube de verre ne doit pas être beaucoup plus large que cela n'est nécessaire pour permettre à la fibre d'entrer librement. Au moyen d'une petite flamme appliquée en b, on scelle ensemble le tube et la fibre de verre. La partie inférieure du tube de verre est courbée, comme on le voit dans la figure, afin qu'on puisse y accrocher le support d'aluminium pour le miroir g et la plaque de mica. On

insinue alors le petit bout de baguette de verre, demeurant attaché à la partie supérieure de la fibre de torsion, de telle sorte qu'il se projette sur le haut du tube de verre *cc* (*fig.* 1), qui a été préalablement étiré à la longueur voulue, et l'on maintient en place ce bout de baguette de verre au moyen d'un ressort en aluminium. En tenant l'instrument dans une position verticale, on peut terminer l'ajustement en faisant mouvoir le bout de baguette qui se projette sur le tube; on scelle alors l'ouverture du haut et en même temps le bout de baguette de verre sert de support à la fibre. L'appareil à viscosité est relié à la pompe par le bras *h*, ainsi que par les tubes *i*, *j*, *k*, *l*, *m*, *n* et *o*. On introduit en *i* une spirale de verre flexible, de manière que l'appareil puisse tourner sur les pivots *b*, *c*, et en même temps être relié à la pompe avec des joints de verre scellés. Un autre bras en *p* fonctionne entre des arrêts métalliques et limite la rotation au petit angle nécessaire et suffisant. Un ressort maintient le bras appliqué contre un de ces arrêts.

La boule de cet appareil est enfermée dans une boîte et emballée avec de la ouate (*fig.* 1); dans cette boîte se trouve un tube *q* en face de la moitié noircie de la plaque de mica; cette plaque recevra donc une impulsion, si l'on dirige sur elle la lumière d'une bougie *r*. Ce tube est fermé aux deux bouts par deux morceaux de verre, pour empêcher les courants d'air d'y pénétrer, et en face se trouve un volet pour permettre ou empêcher l'introduction de la lumière. La position de la flamme et sa distance à la plaque sont de cette manière rendues invariables; une petite lentille, placée à quelque distance de la flamme, projette une image sur un écran blanc, et le tout est disposé de façon que, quand la lumière tombe directement sur la plaque, l'image tombe sur une marque de l'écran. Une seconde lentille avec écran est placée à angle droit de la première, de sorte que la po-

sition de la flamme peut être réglée en quelques instants.

Pour des expériences dans lesquelles le mouvement produit par la flamme ne doit pas être mesuré, par exemple dans des vides de moins de 1^{mm}, l'appareil tout entier est placé dans un vase de cuivre rempli d'eau, qui est entouré lui-même par deux rangées de bouteilles pleines d'eau; l'espace entre les bouteilles et le vase de cuivre est rempli de ouate, et le tout est recouvert d'une boîte de carton.

Un thermomètre gradué en dixièmes de degré C. plonge dans l'eau à côté de la boule. Par ce moyen, que j'emploie depuis longtemps, j'empêche, pendant toute une journée, toute variation de température de l'appareil au delà d'un dixième de degré.

Le mouvement de rotation donné à la plaque de mica par la lumière de la bougie, ou par le mouvement du tube et de la boule sur leur axe (ce dernier mouvement étant produit quand on tourne le bras entre les arrêts), est mesuré sur une échelle graduée *t* qui reçoit le rayon de lumière d'une lampe *s*, réfléchi par un miroir *g* placé au-dessus de la plaque de mica.

L'angle de rotation de l'appareil est très petit. La distance de l'échelle au miroir est de $1^{m},20$, et l'amplitude de l'oscillation porte le rayon de lumière entre 100° et 200° sur l'échelle. 100° de l'échelle équivalent à 62^{mm}. Ainsi, la déviation de la lumière n'étant jamais supérieure à 10° et l'échelle étant la tangente au cercle, une petite correction est nécessaire pour la lecture des nombres.

Supposons que S soit le nombre lu sur l'échelle, R la distance entre le miroir et l'échelle, S' le nombre que nous aurions si l'échelle était située sur un arc de cercle décrit avec le rayon R; alors

$$S' = S\left[1 - \frac{1}{3}\left(\frac{S}{R}\right)^2 + \frac{1}{5}\left(\frac{S}{R}\right)^4 - \cdots\right].$$

Mais la différence entre S et R est si petite que $\frac{1}{5}\frac{S_4}{R^4}$ et les termes suivants peuvent être négligés; alors la correction se réduit simplement à $-\frac{1}{3}\frac{S^4}{R^2}$.

Mais cette correction s'applique très rarement, parce que, si l'amplitude n'est pas grande, ladite correction est inférieure à l'erreur moyenne d'observation.

L'air est introduit dans l'appareil par un tube de verre très étroit, dit *tube capillaire* A, qui se trouve sur le tube de communication avec la pompe. Ce tube peut être soudé instantanément au moyen d'une lampe à alcool. Pour introduire l'air, on casse le bout de ce tube, et l'air entre lentement, en passant par des tubes dessiccateurs *m* avant d'arriver à l'appareil.

J'ai déjà décrit la pompe. L'appareil pour mesurer le vide est semblable à celui qu'a décrit le professeur Mc Leod [1], devant la Société de Physique; mais j'y ai introduit plusieurs améliorations, que j'ai trouvées nécessaires pour les vides élevés.

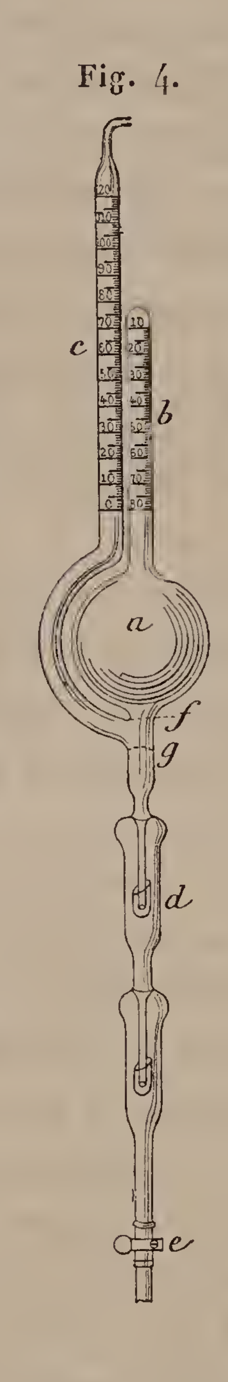
L'instrument représenté par la *fig.* 4 consiste essentiellement en un globe *a*, un tube gradué *b* et un tube à pression *c*. La partie supérieure de *c* communique avec le bras à vide de la pompe, et le tube *e* communique avec le réservoir supérieur de mercure au moyen d'un robinet à vis. Le tube à pression et le tube gradué font corps ensemble; ils ont exactement le même diamètre intérieur et ils sont gradués en millimètres. Les divisions du tube à pression vont de bas en haut et s'étendent à quelque hauteur au-dessus du tube gradué; quant aux divisions du tube gradué, elles vont de haut en bas, la plus basse division, 80, étant au niveau du zéro du tube à pression. La proportion entre la capacité du tube gradué et du globe a été déter-

---

[1] *Phil. Mag.*, t. XLVIII, p. 110; août 1874.

minée de la manière indiquée par le professeur Mc Leod, et l'on a trouvé que le globe, à partir du point *f*, avait 111,8 fois la capacité du tube gradué, depuis l'extrémité supérieure jusqu'à la 80e division. Voici la manière de se servir de l'instrument :

Fig. 4.



Avant que le vide soit fait dans l'appareil à viscosité placé sur la pompe, on ferme le robinet *e* de manière à exclure le mercure de l'instrument de mesurage, la partie supérieure étant en communication avec la pompe et l'appareil à viscosité. On fait alors marcher la pompe, et le vide se produit dans le ballon en même temps que dans l'appa-

reil, attendu qu'il y a alors libre passage de l'un à l'autre. Quand le vide est à point, il convient de dévisser un peu le robinet *e*, pour permettre au mercure de remplir les deux registres à air *d*, *d* et de monter dans le tube jusqu'en *g*. On ferme alors rigoureusement le robinet *e* et l'on continue de faire le vide. Lorsqu'on veut faire une mesure de pression, on ouvre le robinet *e* et on laisse le mercure monter lentement. Quand il arrive au point *f*, il intercepte la communication entre le globe *a* et le reste de l'appareil. Le globe *a* contient alors un volume exactement mesuré de gaz aussi raréfié que celui de l'appareil à viscosité. Le mercure continuant à s'élever, une partie monte dans le tube à pression *c* et une partie remplit le globe, en comprimant le gaz raréfié jusqu'à ce que, au moment où il atteint la plus basse division 80 du tube gradué, le gaz soit condensé jusqu'à 111,8 fois son volume primitif. Je cite maintenant la description du professeur Mc Leod : « Finalement tout le gaz du globe est condensé dans le tube gradué. On trouve alors la tension en mesurant la différence de niveau entre les colonnes de mercure dans le tube gradué et dans le tube à pression. En divisant cette différence par le rapport entre les capacités du globe et du tube gradué, on obtient un nombre qui est approximativement la pression primitive du gaz; il faut ajouter ce nombre à la différence entre les colonnes, puisqu'il est évident que la colonne dans le tube à pression est déprimée par la tension du gaz dans le reste de l'appareil; en divisant ce nouveau nombre encore une fois par le rapport entre les volumes, on trouve la tension originale exacte.... Pour déterminer les rapports existant entre le volume des autres divisions du tube gradué et le volume total du globe, on a mesuré les tensions de la même quantité de gaz comprimée aux différents volumes. » De cette manière a été construite une Table donnant la valeur de chaque millimètre dans le tube gradué, depuis 1 jusqu'à 80. Je faisais généralement

plusieurs lectures à différentes hauteurs du tube à volume et je prenais la moyenne. L'éprouvette de Mc Leod n'accuse pas la présence de la vapeur de mercure. Il m'a été absolument impossible, du reste, de découvrir de la vapeur de ce métal à de grandes distances du mercure de la pompe, et le tube, enveloppé de feuilles d'or, que j'interposais autrefois entre la pompe et l'appareil ne blanchissait pas le moins du monde et ne produisait aucune espèce d'effet appréciable sur les résultats. Voici les principaux perfectionnements qui distinguent cet instrument de l'instrument primitif imaginé par le professeur Mc Leod : absence totale des joints; les tubes et les globes sont tous soudés ensemble en une pièce; les deux registres à air *d*, *d* obvient à l'inconvénient rencontré en premier lieu, en ce qu'ils empêchent des traces d'air de s'élever avec le mercure et de contrarier le vide en *a*; en outre, le globe *a* est plus large relativement au tube gradué, et ce tube est plus long. Ces perfectionnements sont de simples détails; ils ne diminuent en rien la grande beauté et le grand mérite de l'instrument du professeur Mc Leod.

Si nous considérons un corps qui traverse l'air avec vitesse, le *travail* est presque entièrement représenté par une sorte de remous derrière ce corps. Plus la vitesse du corps est petite et plus le gaz est raréfié, moindre est le travail dépensé pour produire ces tournoiements, comparé au travail pour vaincre le frottement. Dans ces expériences, le mouvement est si lent, que, même dans l'air à la densité ordinaire, l'effet des tournoiements est presque ou même entièrement invisible, et à des vides ordinaires il est absolument insensible. La force vive motrice est transformée rapidement en force vive moléculaire (chaleur) par frottement ou par viscosité, et cette chaleur se dissipe avant de pouvoir nuire aux observations.

Avant de commencer une observation, on maintient le bras *p* (*fig.* 1) contre un des arrêts. Dans cette position, le

rayon de lumière tombe au milieu de l'échelle, à zéro; les divisions partent de zéro de chaque côté. Alors on porte le bras à l'autre arrêt pour quelques secondes, et on le remet à sa position première. Ce mouvement fait tourner l'appareil entier sous un angle très petit, et fait osciller la plaque de mica; le rayon de lumière réfléchie parcourt l'échelle d'un bout à l'autre, et les oscillations diminuent au fur et à mesure qu'il se rapproche du zéro. L'amplitude de l'arc dépend de la manipulation, un mouvement lent produisant plus d'effet sur la plaque qu'un mouvement brusque. Même si, dans deux expériences, on tourne le bras p avec la même vitesse, mais dans des vides différents, on reconnaît qu'il n'y a aucune relation entre l'amplitude de l'arc et la viscosité. La part afférente à la viscosité est représentée par ce que j'appellerai le *décroissement logarithmique* de l'arc. Le décroissement logarithmique représentera également la diminution d'amplitude provenant de la viscosité du verre; mais le verre est si élastique et le fil si mince, que leur action devient insensible, excepté dans les vides les plus hauts.

L'observateur qui regarde le rayon de lumière inscrit le nombre de degrés atteint par chaque oscillation. Les nombres sont l'un d'un côté, et le suivant de l'autre côté du zéro; on les ajoute deux par deux pour obtenir l'amplitude de chaque oscillation. Les logarithmes de ces nombres étant pris et leurs différences inscrites, la moyenne de ces différences est le décroissement logarithmique pour chaque oscillation.

Pour rendre cela plus clair par un exemple, je donne ci-dessous les observations suivantes, qui ont été faites dans l'air à la densité ordinaire:

Nombres lus sur l'échelle.	Arcs.	Logarithmes.	Différences.
113,0.....			
87,0.....	200,0	2,3010	
67,4.....	154,4	2,1886	0,1124
51,8.....	119,2	2,0763	0,1123
40,2.....	92,0	1,9647	0,1116
30,8.....	71,0	1,8513	0,1134
24,0.....	54,8	1,7388	0,1125
18,3.....	42,3	1,6263	0,1125
		Moyenne.......	0,1124

Ainsi le décroissement logarithmique est 0,1124.

Le nombre trouvé varie avec chaque appareil; il ne représente pas une quantité absolue, mais une quantité relative qu'on ne doit comparer qu'avec des résultats obtenus avec le même appareil, mais avec des vides différents ou avec un autre gaz.

La première oscillation n'est jamais régulière; il vaut donc mieux débuter par une très grande oscillation et attendre que la marche soit devenue régulière avant de commencer à inscrire les nombres.

Quand on compare une longue série d'observations, il semble que le décroissement logarithmique soit alternativement supérieur et inférieur à la moyenne. Il se peut bien qu'il en soit ainsi, puisque le corps va alternativement en avant et en arrière, rencontrant une résistance analogue à celle qu'éprouverait un bateau qui tour à tour avancerait et reculerait.

Donc on doit prendre un nombre impair d'arcs, formant un nombre pair d'intervalles, afin que la différence entre le mouvement en avant et en arrière puisse être compensée.

Au lieu de prendre tous les arcs, on peut ne prendre que le premier et le dernier. Par exemple, supposons qu'il

y ait sept arcs, a_1, a_2, a_3, . . ., a_7; le décroissement logarithmique moyen sera

$$\tfrac{1}{6}(\log a_1 - \log a_2) + (\log a_2 - \log a_3) + (\log a_3 - \log a_4)$$
$$+ (\log a_4 - \log a_5) + (\log a_5 - \log a_6) + (\log a_6 - \log a_7),$$

qui est égal à

$$\tfrac{1}{6}(\log a_1 - \log a_7).$$

Dans l'exemple précédent, on épargnera un temps considérable si l'on construit le Tableau de la manière suivante :

Nombres lus sur l'échelle.	Arcs.	Logarithmes.
112,0 87,0	200,0	2,3010
....	.....	......
....	.....	......
24,0 18,3	42,3	1,6263

$$\begin{array}{r} 2{,}3010 \\ 1{,}6263 \\ \hline 0{,}6747 \\ \hline 0{,}1124 \end{array}$$

En employant cette méthode pour trouver le décroissement logarithmique, il ne faut pas attendre trop longtemps pour relever la dernière oscillation, car elle serait si petite, qu'il y aurait chance d'erreur, à cause de la difficulté que présenterait la lecture du nombre sur l'échelle. Dans une longue série, il est très commode de séparer les arcs par groupes de quatre et de comparer le décroissement logarithmique comme il suit.

Ainsi, soient les arcs a_1, a_2, a_3, . . .; nous pouvons

prendre

$$\tfrac{1}{4}(\log a_1 - \log a_5),$$
$$\tfrac{1}{4}(\log a_5 - \log a_9),$$
$$\tfrac{1}{4}(\log a_9 - \log a_{13}),$$
$$\tfrac{1}{4}(\log a_{13} - \log a_{17}).$$

De cette manière, on obtiendra de meilleurs résultats qu'en prenant les décroissements logarithmiques pour des intervalles isolés, parce que les erreurs d'observation seront divisées par 4.

L'erreur *proportionnelle* d'observation pour un petit arc est naturellement plus grande que celle d'un grand arc, mais l'erreur absolue est un peu moindre.

Si l'on admet que les erreurs absolues soient invariables, alors, pour qu'une erreur donnée dans l'observation du petit arc produise l'erreur la plus petite dans le décroissement logarithmique, le meilleur arc pour finir doit être la $e^{\text{ième}}$ partie du premier arc, e étant la base des logarithmes népériens, c'est-à-dire 2,70828. Comme les petits arcs peuvent être observés plus exactement, à cause de la lenteur du mouvement, on fera bien d'attendre un peu jusqu'à ce que l'arc devienne égal à $\frac{1}{3}$ du premier arc introduit dans le calcul.

La légère diminution dans le décroissement du loga-

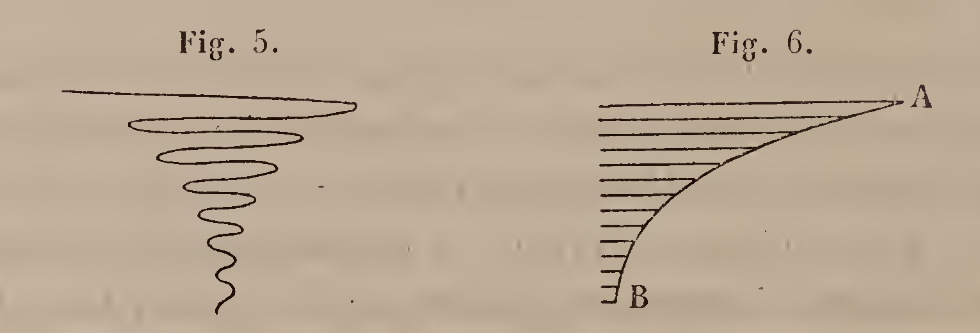


Fig. 5. Fig. 6.

rithme de l'air entre des pressions de 760^{mm} et de 1^{mm} se voit clairement dans les *fig.* 5, 6, 7 et 8. Les lignes courbes sont les reproductions de traces photographiques

faites sur une surface sensible par le rayon de lumière indicateur.

Les expériences dans lesquelles la photographie a été employée seront décrites plus loin. Les diminutions d'arc successives sont causées par la résistance ou la viscosité de l'air. La *fig.* 5 montre l'action du ralentissement à 760mm;

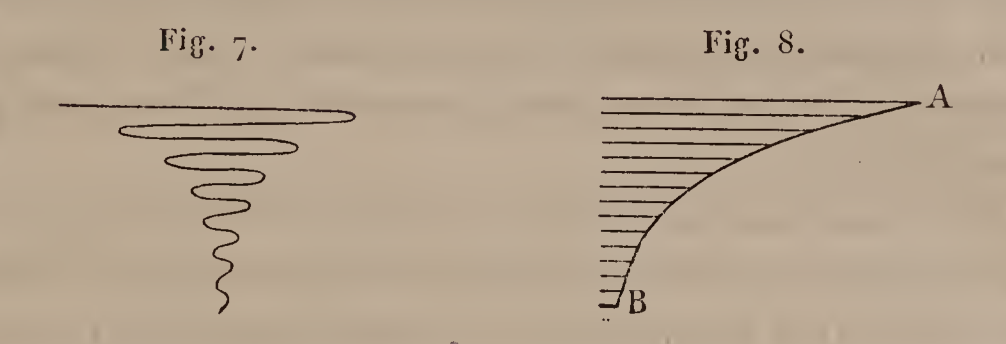


Fig. 7. Fig. 8.

la *fig.* 7 à 1mm. Les *fig.* 6 et 8 montrent la diminution de longueur des arcs successifs aux deux mêmes pressions, la ligne AB qui joint les extrémités étant la courbe logarithmique.

Dans les *fig.* 9 et 10, je donne les courbes représentant les diminutions successives de l'arc de vibration aux vides élevés dus à la viscosité. La *fig.* 9 a été copiée d'après une photographie et montre l'action du ralentissement

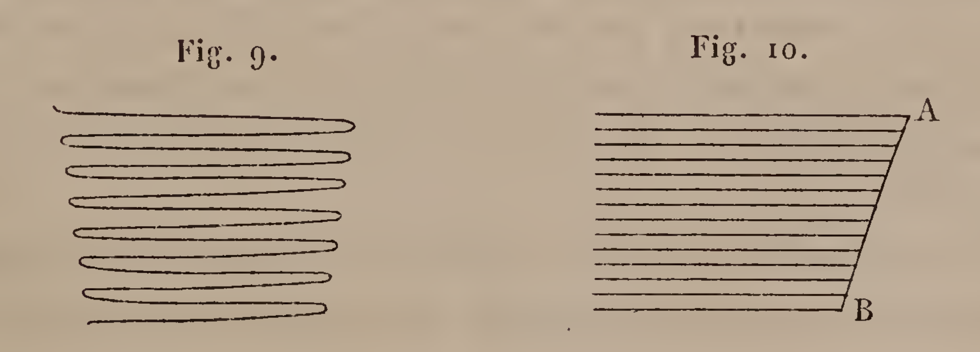


Fig. 9. Fig. 10.

à 0m,02. La diminution de longueur des arcs et la courbe logarithmique, maintenant presque droite, sont données dans la *fig.* 10. Il est intéressant de comparer ces figures avec les *fig.* 5, 6, 7 et 8, qui montrent des résultats semblables obtenus à des vides inférieurs.

J'ai fait un grand nombre d'expériences sur la viscosité

de l'air et d'autres gaz. Afin de procéder méthodiquement, je prendrai d'abord le cas de l'air sec entre la pression ordinaire et $\frac{1}{1000}$ d'atmosphère, ensuite entre $\frac{1}{1000}$ et $\frac{1}{1000000}$ d'atmosphère, et à des vides encore plus élevés. J'ai fait des observations à un vide de $0^{M},02$ d'atmosphère, mais à ce vide elles ne sont plus en accord suffisant. La pompe fera ce vide sans difficulté si l'on prend les précautions nécessaires ; mais, à une pression aussi basse, les moyens que nous avons pour mesurer le vide ne sont pas assez délicats.

Il pourra être utile d'indiquer quelques-unes des précautions dont la pratique m'a démontré l'urgence quand le vide est poussé très loin. D'abord il faut absolument que le mercure soit pur. S'il contient des métaux plus facilement oxydables qu'il ne l'est lui-même, si des acides et même de l'eau viennent à tomber sur lui, une production d'hydrogène est fort à craindre. Un peu de cet hydrogène est absorbé par le mercure et porté dans la pompe, où il se répand dans l'air très raréfié. Si alors on ne peut pas obtenir la raréfaction maxima, la difficulté tient à la présence de l'hydrogène plutôt que de l'air. Avant d'avoir fait cette découverte, j'ai perdu plusieurs mois, mes expériences ayant été entravées par la présence de l'hydrogène dans l'appareil, et deux ou trois fois j'ai dû démonter mes pompes et appareils de viscosité pour rechercher une fuite supposée.

Le meilleur moyen de purifier le mercure est de l'agiter violemment avec une solution de perchlorure de fer. Le mercure se change ainsi en une masse pâteuse de globules si petits, qu'on ne peut plus les voir. On lave ces globules, on les fait sécher en les passant dans un drap et ensuite dans une peau de chamois, à travers laquelle il s'écoule en redevenant fluide.

Quand on approche des vides élevés, il y a une autre précaution à prendre. On fait marcher la pompe jusqu'à

ce qu'on obtienne un vide de $0^M,5$ d'atmosphère, et l'on chauffe l'appareil entre 300° et 400° au moyen d'un bec de gaz. On maintient cette température pendant une demi-heure, la pompe marchant toujours. Le contact du verre occasionne la condensation d'une certaine quantité de gaz, qui se dégage très lentement et incomplètement dans le vide; mais, quand on élève rapidement à 300° la température de l'appareil et de la pompe, le gaz est mis en liberté si rapidement, que le mercure baisse dans l'éprouvette.

Les rapports entre la viscosité et la pression dans l'appareil ne restent pas les mêmes après le chauffage qu'auparavant, ce qui prouve que le gaz dégagé n'a pas la même composition que l'air. Donc il est nécessaire de refaire dans l'appareil un très grand vide, puis d'y laisser entrer une petite quantité d'air, et enfin de faire encore le vide. En procédant de cette manière on obtient les vides les plus élevés. Une autre précaution encore nécessaire, c'est, pour faire une observation, d'attendre quelque temps après que la pompe a fini de marcher. Dans les vides peu élevés, quelques minutes d'attente suffisent; mais, quand la pression est réduite à quelques millionièmes d'atmosphère, il faut que vingt ou trente minutes se passent avant que la pression dans la boule de Mc Leod soit égale à celle de l'appareil à viscosité. La pression normale étant de 760^{mm}, quand l'appareil est rempli de gaz, on met la pression intérieure à 760^{mm}, quelle que soit la hauteur du baromètre, en élevant ou abaissant le réservoir de mercure.

Un fait remarquable, en connexion avec l'élasticité du verre, se voit sur les courbes du diagramme C. Elles ne sont pas continuées plus loin que le vide de $0^M,02$, mais la forme des courbes indique qu'elles couperaient la ligne qui représente le vide absolu. La courbe qui représente la force répulsive de la radiation va évidemment à zéro, ce

qui démontre qu'à un vide absolu il n'y aurait plus de répulsion. Mais on ne peut pas admettre que les courbes de viscosité finissent à zéro sans changer de direction.

Évidemment elles touchent la ligne de zéro bien avant que le décroissement logarithmique de 0,00 soit atteint, d'où il résulte qu'il y aurait encore de la viscosité dans le vide absolu. La cause en est probablement dans la viscosité du fil de verre, parce que le verre n'est pas parfaitement élastique; s'il est retenu pendant quelque temps dans une certaine position, il garde une pente dans cette direction. Je vais en donner un exemple dont j'ai été témoin. En 1862, j'ai acheté des dentelles de verre et du verre avec lequel on fait ces dentelles. Ce verre filé se présente en fils longs; au commencement, les fils des dentelles étaient droits, mais pendant dix-huit ans les dessins de la dentelle ont changé la direction des fils, qui se sont courbés, et ils restent courbes même depuis qu'ils sont libres de revenir à leur position première.

Si le verre était parfaitement élastique, le décroissement logarithmique dans un vide absolu serait probablement zéro; alors il n'y aurait plus de diminution dans l'arc d'oscillation, et, une fois mise en mouvement, la plaque ne s'arrêterait jamais.

Viscosité de l'air. — La moyenne d'un grand nombre d'expériences donne pour le décroissement logarithmique de l'air, à une pression de 760^{mm} et à 15° C., le nombre 0,1124. D'après Maxwell, la viscosité doit rester constante jusqu'à ce que le vide soit assez parfait pour que nous cessions de considérer la distance moyenne de libre parcours entre les molécules comme n'ayant pas d'importance comparativement aux dimensions de l'appareil.

Il résulte de mes observations que cette loi théorique de Maxwell est approximativement et même peut-être absolument vraie dans des vides comme ceux que j'ai mentionnés, et que, dans des vides plus élevés, la visco-

sité diminue, comme on pouvait le prévoir théoriquement.

Les résultats sont donnés dans la Table suivante.

La première moitié de la Table I donne la viscosité de l'air pour des pressions variant entre 760^{mm} et $0^{mm},76$ ($\frac{1}{1000000}$ d'atmosphère). Pour plus de commodité, je prends pour unité 1 millionième d'atmosphère = M [1], au lieu de 1^{mm}.

La dernière partie de la Table est en millionièmes, jusqu'à un vide de $0^{M},02$ d'atmosphère ; pour les vides élevés, en plus de ces résultats, j'ai donné la distance moyenne de libre parcours des molécules.

Table I.

Décroissements logarithmiques de l'air sec à des pressions variant entre 760^{mm} et $0^{M},02$.

Température = 15° C.

Pression.	Décroissement logarithmique.
mm	
760	0,1124
755	0,1123
750	0,1121
730	0,1117
702	0,1110
685	0,1105
664	0,1100
645	0,1096
627	0,1091
605	0,1086
587	0,1082
572	0,1078
550	0,1073
511	0,1065

(1) $1^{M} = 0^{mm},00076$; $1325^{M},789 = 1^{mm}$.

Pression.	Décroissement logarithmique.
mm	
495	0,1062
475	0,1057
440	0,1050
409	0,1043
395	0,1040
385	0,1038
350	0,1032
324	0,1027
301	0,1022
272	0,1019
254	0,1016
233	0,1013
210	0,1010
180	0,1008
155	0,1006
120	0,1004
112	0,1003
68	0,1002
47	0,1001
26	0,1001
12	0,1000
4	0,1000
3	0,0994
1	0,0988
0,76	0,0988

Pression.	Décroissement logarithmique.	Force répulsive de la radiation.	Distance moyenne de libre parcours.
M			mm
1000,0 (¹)	0,0988	2,4	0,10
905,0	0,0983	3,2	0,11
736,0	0,0975	3,5	0,14

(¹) $1000^{M} = 0,76^{mm}$.

Pression.	Décroissement logarithmique.	Force répulsive de la radiation.	Distance moyenne de libre parcours.
M			mm
590,0......	0,0971	4,5	0,17
495,0......	0,0966	5,5	0,20
385,0......	0,0960	8,5	0,26
300,0......	0,0952	10,0	0,33
248,0......	0,0943	12,0	0,40
219,0......	0,0937	14,0	0,46
183,0......	0,0930	16,5	0,55
165,0......	0,0926	18,0	0,61
157,0......	0,0925	19,5	0,64
135,0......	0,0907	21,3	0,74
116,0......	0,0892	24,5	0,86
100,0......	0,0876	27,0	1,0
93,0......	0,0866	29,0	1,1
81,0......	0,0842	31,1	1,2
79,0......	0,0840	31,5	1,3
72,0......	0,0824	32,9	1,4
68,0......	0,0817	33,5	1,5
62,0......	0,0799	34,6	1,6
53,0......	0,0774	37,0	1,9
39,0......	0,0710	41,4	2,6
36,0......	0,0695	42,5	2,8
29,0......	0,0657	42,6	3,4
24,0......	0,0620	41,2	4,2
19,0......	0,0577	38,8	5,3
13,0......	0,0500	30,9	7,7
11,0......	0,0460	27,1	9,1
8,0......	0,0390	22,3	12,5
7,2......	0,0372	20,2	13,9
5,9......	0,0337	17,0	16,9
4,1....	0,0281	13,1	24,4
3,4......	0,0256	11,5	29,4
2,6......	0,0225	8,5	38,4
1,9......	0,0198	7,1	52,6
1,3......	0,0175	4,2	76,9

Pression.	Décroissement logarithmique.	Force répulsive de la radiation.	Distance moyenne de libre parcours.
M			mm
1,0......	0,0161	2,1	100,0
0,55.....	0,0144	2,0	181,8
0,46.....	0,0135	1,7	217,4
0,22.....	0,0118	1,4	454,5
0,14.....	0,0114	1,0	715,9
0,06.....	0,0097	0,7	1666,6
0,02.....	0,0072	0,5	5000,0
?	0,00537	?	

On a obtenu les pressions et les décroissements logarithmiques de la manière suivante. Pendant que l'on fait le vide, il faut faire des observations fréquentes, et il faut attendre entre les observations, pour que la chaleur produite par le frottement interne et que le refroidissement causé par la raréfaction de l'air se compensent. Puis on admet de l'air lentement par les tubes dessiccateurs et on effectue une autre série d'observations.

Quand on en a fait plusieurs centaines, on les classe par groupes, et ce sont ces groupes qui m'ont servi à établir la pression moyenne et le décroissement logarithmique moyen.

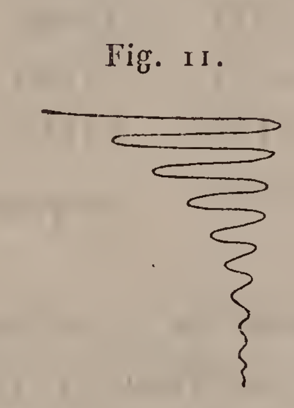
Cette Table contient aussi la mesure de la répulsion exercée sur l'extrémité noire de la plaque de mica par la flamme d'une bougie placée à 500^{mm}.

La répulsion exercée par la radiation commence au même vide que celui auquel la viscosité commence à diminuer rapidement, et l'observation se fait plus facilement dans les vides au-dessous de 1000^{M}. On fait l'observation quand le fil de verre et la plaque de mica sont au repos, que le volet est levé et que la lumière de la flamme tombe sur la plaque pendant sept ou huit oscillations.

La force radiante qui fait tourner le mica n'est pas con-

stante, mais elle augmente pendant un temps que l'on peut mesurer. Le mouvement du mica est un balancement autour d'un point, qui change aussi plus ou moins lentement avec le temps. Cette force, nulle au commencement, s'augmente rapidement, et elle atteint son maximum une ou deux secondes après que l'on a levé le volet. La force dépend de la chaleur que l'action première de la flamme produit sur la surface du corps. Voici l'aspect de la courbe tracée par le rayon lumineux :

Fig. 11.



Du point zéro la force mécanique envoie l'index à 88; de là, il va à 29 du côté opposé, puis il vient à 83, etc. De ces arcs d'oscillation il faut déduire le vrai zéro, c'est-à-dire le nombre où le rayon de lumière s'arrêterait si la force de répulsion était constante et s'il ne fallait pas tenir compte de l'inertie.

On procède de la manière suivante : écrivez les valeurs des arcs au moment où la lumière de la bougie tombe sur la plaque à chacune des oscillations successives; puis, dans une autre expérience, trouvez les décroissements logarithmiques sans bougie.

Soient l le décroissement logarithmique et N le nombre dont le logarithme est l. Divisez les arcs par $1 + N$, et appliquez les résultats aux nombres des secondes sections des arcs : vous trouverez ainsi le nombre correspondant à l'équilibre pour la force de la bougie employée, force qu'on suppose constante pendant cette oscillation. Je donne ci-dessous

un exemple des observations que je viens de mentionner.

$$\log.\ \text{déc.} = 0,066; \quad \log 1 + N = 0,335.$$

Lecture.	Arc.	Log. arc.	Moins 0,335.	Nombre.	Zéro d'oscillation.
I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
88......	88	1,944	1,609	40,6	47,4
29......	59	1,771	1,436	27,3	56,3
83......	54	1,732	1,397	24,8	58,2
32......	51	1,708	1,373	23,6	55,6
75......	43	1,633	1,298	19,9	55,1
40......	35	1,544	1,209	16,2	56,2
68......	28	1,447	1,112	12,9	55,1
			Moyenne......		55,9

On obtient les nombres de la colonne VI en combinant alternativement par addition et par soustraction les nombres des colonnes V et I. La première ligne n'est pas comprise dans la moyenne, parce que presque toute la force a commencé dans cette oscillation.

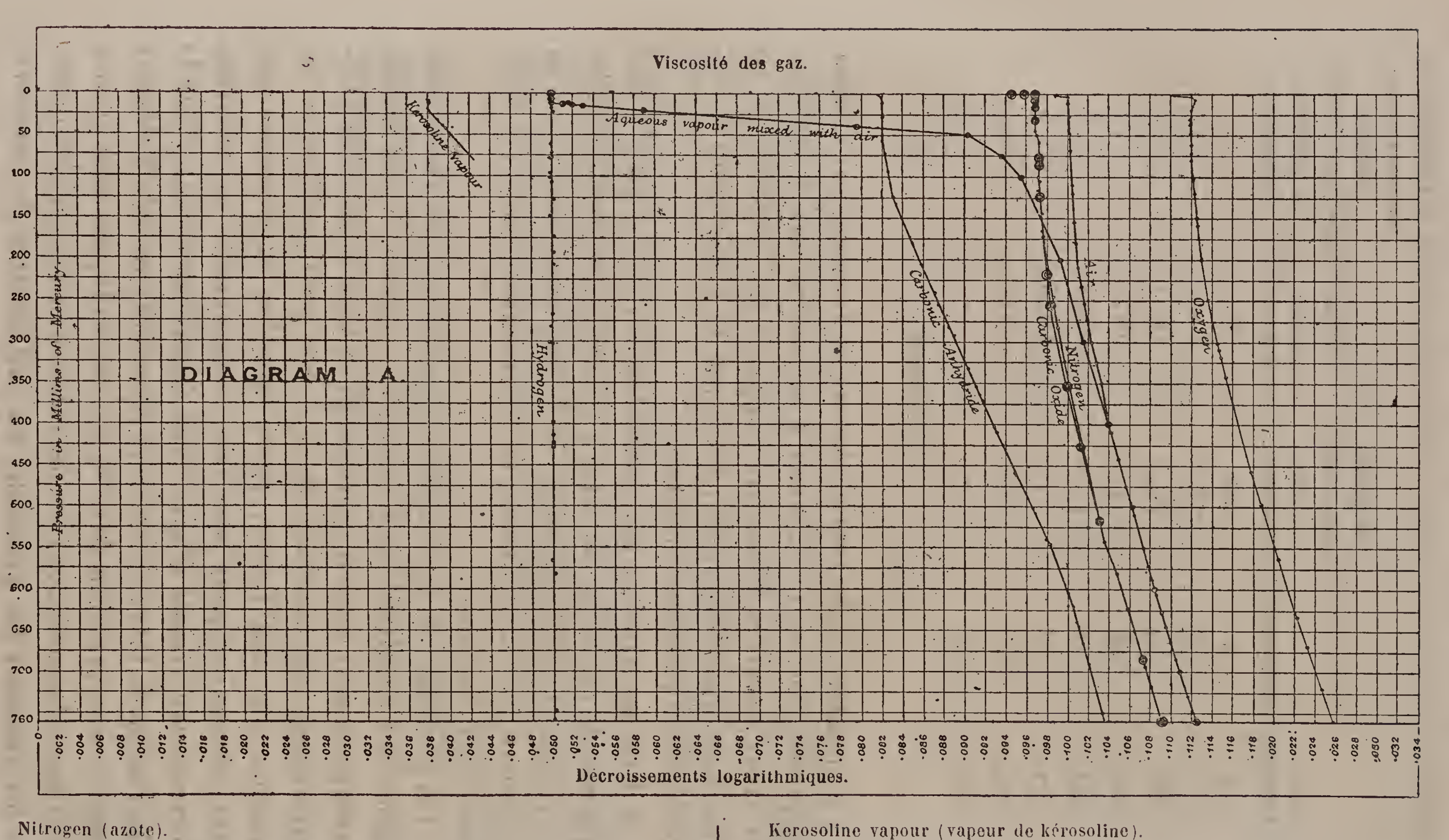
Avec un décroissement logarithmique élevé, le procédé que je viens d'indiquer doit être toujours suivi, mais avec un décroissement logarithmique faible, comme dans l'exemple suivant, on a plus d'avantage à prendre les moyennes des arcs consécutifs, puis les moitiés de ces moyennes, et de combiner ces nombres alternativement par addition et par soustraction avec les premiers :

Lecture.	Oscillation.	Moyenne arithmétique de la colonne I.	Moitié de la colonne III.	Résultats des + et des — donnant approximativement la position d'équilibre.
I.	II.	III.	IV.	V.
0....	88	73,5	36,7	52,1
88....	59	56,5	28,2	57,2
29....	54	52,5	26,2	56,8
83....	51	47,0	23,5	55,5
32....	43	39,0	19,5	55,5
75....	35	31,5	15,7	55,7
40....	28	»	»	»
			Moyenne........	56,1

Le premier résultat est en dehors de la série: je l'ai donc supprimé. La petite différence en moins que présentent les trois derniers résultats, comparés au deuxième et au troisième, peut être réelle, bien que la diminution du second puisse paraître douteuse.

S'il en est ainsi, c'est probablement parce que la face opposée de la plaque de mica s'échauffe par conductibilité provenant de l'échauffement de la face antérieure, car on a observé que la différence de température entre les deux faces était diminuée.

Un procédé très avantageux est celui qui consiste à consigner les résultats sous forme de courbe. C'est même presque le seul moyen pratique pour bien faire saisir la signification des résultats. Je n'ai pas pu faire figurer ces courbes sur une figure, parce que les diagrammes qui sont nécessaires pour bien faire comprendre les résultats doivent être dressés d'après une échelle croissante. Sur le diagramme A, les résultats de la première partie du Tableau I jusqu'à une pression de $0^{mm},76$ sont indiqués sous le titre *air;* les ordonnées sont les décroissements logarithmiques, et les abscisses les pressions en millimètres de mercure.



Nitrogen (azote).
Carbonic oxide (oxyde de carbone).
Carbonic anhydride (anhydride carbonique).
Pressure in millims of mercury (pression en millimètres de mercure).

Kerosoline vapour (vapeur de kérosoline).
Aqueous vapour mixed with air (vapeur aqueuse mélangée d'air).
Oxygen oxygène).

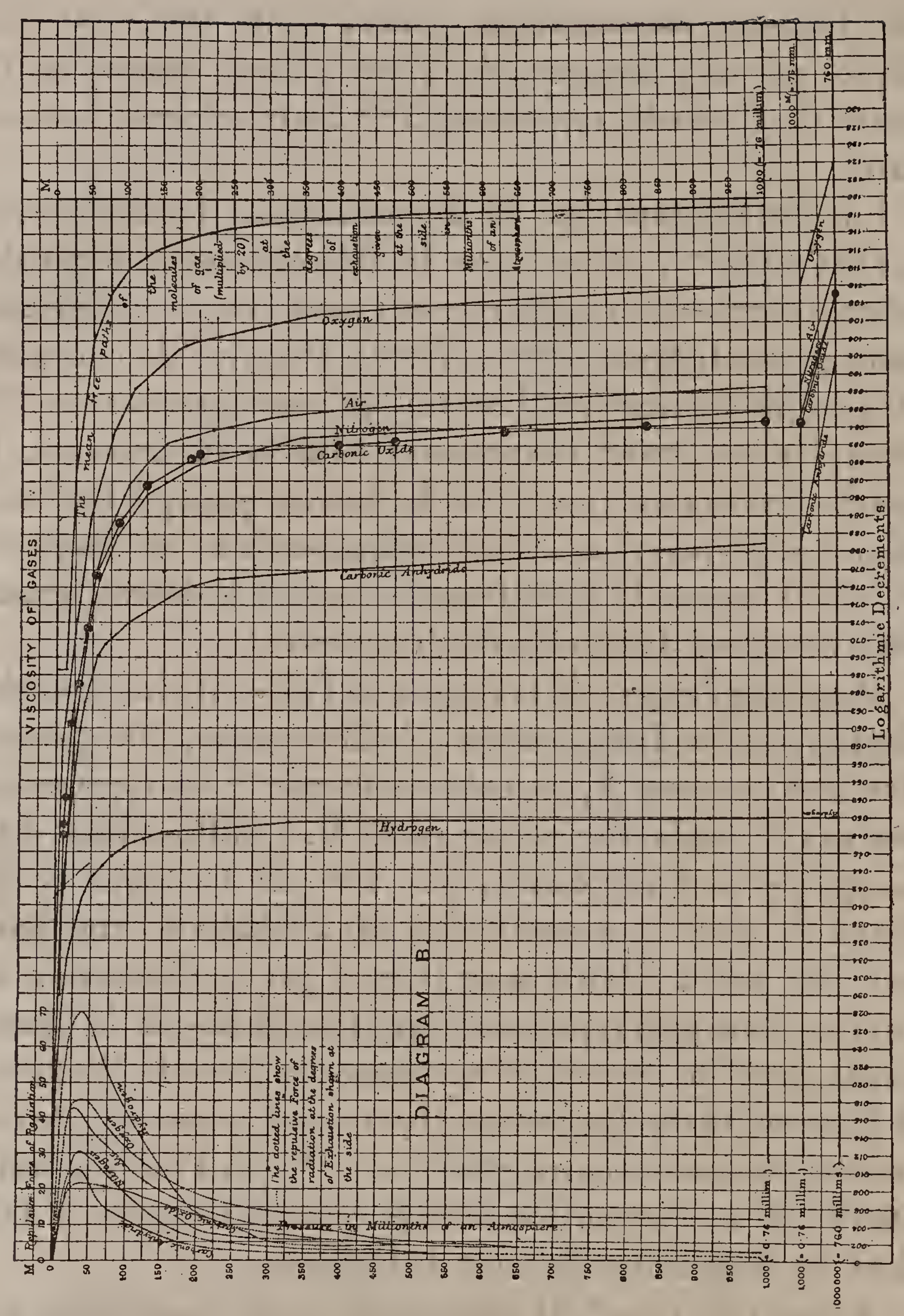
La hauteur barométrique totale, soit 1^{atm}, est indiquée par une longueur de 152^{mm}; donc chaque millimètre de l'échelle représente 5^{mm} de la colonne de mercure.

En commençant par le décroissement logarithmique 0,1124 à 760^{mm}, on voit que les décroissements logarithmiques diminuent régulièrement, mais avec un ralentissement graduel. Entre 50^{mm} et 3^{mm} la direction de la courbe est presque verticale, et l'on voit qu'à une pression de 3^{mm} il s'opère un grand changement dans la direction de la courbe de viscosité ; cette courbe devient presque horizontale. A ce point, cesse la coïncidence avec la loi de Maxwell, et, si l'on pousse le vide plus loin encore, le décroissement logarithmique diminue considérablement.

Pour que l'aspect de la courbe de l'air soit plus sensible, il est nécessaire d'adopter une échelle beaucoup plus grande. Sur le diagramme A, la colonne de 760^{mm} est représentée par 152^{mm} ; mais, sur le diagramme B, 5 millionièmes d'atmosphère sont représentés par 1^{mm}, de sorte que la colonne de 760^{mm} correspondrait sur l'échelle à une hauteur de 200^{m}. Limité que je suis par la dimension du papier, je ne puis représenter que le millième de la figure, par le tracé de 200^{mm} qui se trouve en haut de l'échelle. A l'extrémité du diagramme B se trouve, à une échelle très réduite, la courbe entre 760^{mm} et $0^{mm},76$. Pour que cette courbe fût en proportion avec le reste de l'échelle, il faudrait un diagramme de 200^{m} de longueur.

A partir de 1000^{M}, la diminution de la viscosité est très peu sensible jusqu'à ce qu'on atteigne un vide de 750^{M}, après quoi, elle diminue rapidement et devient très petite lorsqu'on atteint un vide de 35^{M}.

On verra, par la direction presque horizontale de la partie supérieure de la courbe, que l'échelle n'est pas encore assez grande. Alors, sur le diagramme C, je l'ai encore agrandie de sorte que 1^{atm} est représentée par une



Repulsive force of radiation (force répulsive de radiation).
Carbonic anhydride (anhydride carbonique).
Nitrogen (azote).
Carbonic oxide (oxyde de carbone).
Oxygen (oxygène).
Hydrogen (hydrogène).
The dotted lines show the repulsive force of radiation at the degrees of exhaustion shown at the side (les lignes ponctuées indiquent la force répulsive de la radiation aux degrés de vide indiqués latéralement).
Pressure in millionths of an atmosphere (pression en millionièmes d'atmosphère).
The mean free paths of the molecules of gaz (multiplied by 20) at the degrees of exhaustion given at the side in millionths of an atmosphere [parcours libre moyen des molécules de gaz (multiplié par 20) aux degrés de pression indiqués latéralement en millionièmes d'atmosphère].
Logarithmic decrements (décroissements logarithmiques).

hauteur de 5000^{m}; je prends les 300^{mm} de l'extrémité supérieure et je donne la courbe pour les vides entre 60^{M} et $0^{M},02$.

Sur cette échelle, un millionième d'atmosphère est représenté par une hauteur de 5^{mm} (1).

Sur le diagramme C, la courbe de l'*air* indique que la viscosité a encore diminué. A l'extrémité inférieure du diagramme, commencent une ligne droite diagonale, du décroissement logarithmique 0,1124 à $1\,000\,000^{M}$ (1^{atm}), qui va jusqu'au déchet logarithmique 0,0098 à 1000^{M}, et une deuxième ligne allant du décroissement logarithmique 0,0794 à 60^{M}. La pente de ces lignes est celle des courbes des diagrammes A et B; elle est fort exagérée, puisque, pour représenter la pente réelle, les lignes devraient avoir des longueurs de 200^{m} et 5000^{m} au lieu de 30^{mm}.

Les courbes ponctuées, à gauche des diagrammes B et C, montrent la variation de la force de répulsion par la radiation; la force s'augmente jusqu'à un maximum qu'elle atteint entre 25^{M} et 40^{M}; à partir de là, elle diminue rapidement. Cette courbe concorde parfaitement avec celles que l'on a faites il y a quelque temps, et qui montrent l'action exercée par la lumière sur le radiomètre (2).

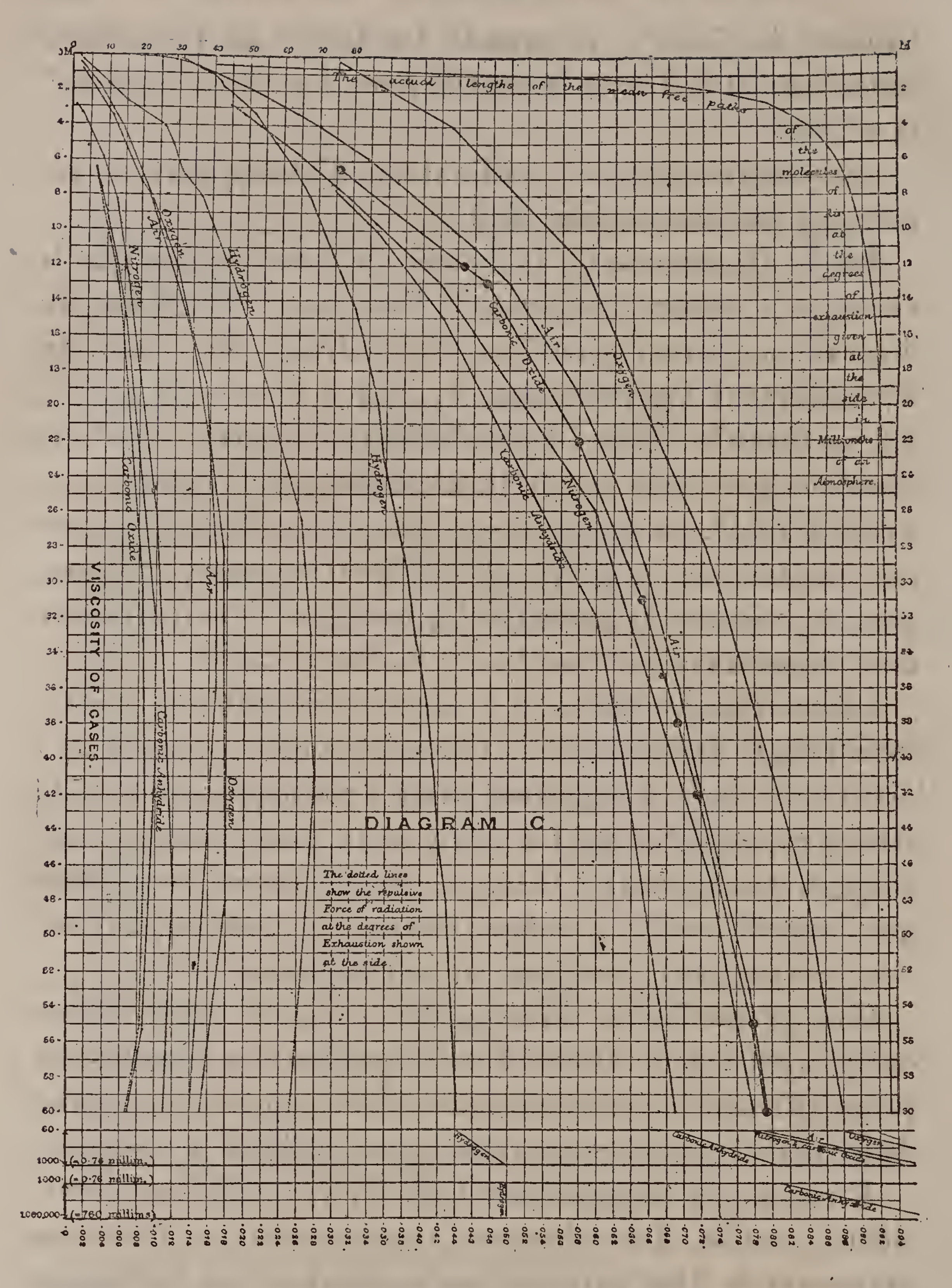
Une particularité remarquable, c'est la concordance entre la perte de la viscosité et l'augmentation de radiation jusqu'au trente-cinquième millionième, tandis que la courbe de répulsion tourne et diminue comme celle de la viscosité.

A droite des diagrammes B et C, j'ai tracé une troisième courbe. Les abscisses représentent les distances moyennes de libre parcours des molécules, aux différentes

---

(1) Pour donner une idée de la précision avec laquelle on peut mesurer les vides élevés, je dirai que le vide le plus élevé indiqué sur le tableau, $0^{M},02$, est relativement à 1^{atm} comme $0^{m},001$ est à 40^{km} ou une seconde à vingt mois.

(2) *Phil. Trans.*, Ire Partie (1878); *The Bakerian lecture*, Ire Partie (1879); *Proc. of the Royal Society*, t. XXV, p. 105.



Repulsive force of radiation (force répulsive de la radiation).

The actual lenghts of the mean free paths of the molecules of air at the degrees of exhaustion given at the side in millionths of an atmosphere (longueurs réelles des parcours libres moyens de l'air, aux degrés de vide indiqués latéralement en millionièmes d'atmosphère).

Oxygen (oxygène).

Carbonic oxide (oxyde carbonique).

Nitrogen (azote).

Carbonic anhydride (anhydride carbonique).

Hydrogen (hydrogène).

Pressure in millionths of an atmosphere (pressions en millionièmes d'atmosphère).

The dotted lines show the repulsive force of radiation at the degrees of exhaustion shown at the side (les lignes ponctuées indiquent la force répulsive de la radiation aux degrés de vide indiqués latéralement).

pressions que représentent les ordonnées. Comme les distances moyennes de libre parcours sont très petites, je les ai multipliées par 20 pour les rendre comparables aux autres dimensions adoptées sur le diagramme B. Ainsi, à 1000^{M}, la distance moyenne de libre parcours est $0^{mm},1$ et à 100^{M} elle est de 1^{mm}. Sur le diagramme B, à l'échelle de 20 pour 1, ces nombres deviennent respectivement 2^{mm} et 20^{mm}, mais, sur le diagramme C, j'ai donné les distances réelles parcourues par les molécules.

Les courbes des distances croissantes et celles des viscosités décroissantes concordent très bien. Cette concordance est plus qu'une coïncidence, et il est probable qu'elle jettera beaucoup de lumière sur la question de la viscosité des gaz.

Résistance de l'air au passage d'une étincelle d'induction. — Dans ma description de l'appareil (*fig.* 1), j'ai dit qu'il y avait un tube de résistance *l* avec deux pôles d'aluminium, qu'on pourrait en conséquence observer l'effet produit par le passage d'une étincelle d'induction. Ces résultats n'ont jamais été publiés, bien qu'ayant été obtenus un an ou deux avant les autres; néanmoins ils ont perdu beaucoup de leur intérêt, depuis la publication de mes recherches sur les phénomènes présentés par le passage d'une étincelle d'induction dans un vide élevé; je me contenterai donc d'en mentionner quelques-uns.

Les pôles d'aluminium sont à 4^{mm} l'un de l'autre; la bobine peut donner une étincelle de $0^{m},15$ de longueur, mais j'ai employé une petite pile, de sorte que l'étincelle était réduite à 85^{mm}.

A un vide de 295^{M}, la résistance de 4^{mm} d'air raréfié, dans le tube, entre les pôles, est égale à 2^{mm} en dehors, quand les pôles de la bobine sont à 2^{mm} l'un de l'autre; l'étincelle peut donc passer indifféremment soit en dedans, soit en dehors.

Il se manifeste beaucoup de lumière violet rougeâtre autour des pôles, l'apparence étant semblable à celle d'un tube de Geissler ordinaire. Des traces de phosphorescence verte se montrent de temps en temps.

A un vide de 82^M, la lumière violette autour des pôles a disparu. Le bout + du tube est rempli d'un brouillard de lumière violette, et il y a une petite étincelle et une houppe au bout du pôle —. On peut voir la phosphorescence verte sur le verre autour du pôle —. A ce vide, la résistance est égale à celle de $0^m,024$ au dehors.

Vide de 27^M. — La lumière violette devient plus faible, tandis que la phosphorescence verte devient plus forte. Résistance du vide = $0^m,024$ au dehors.

Vide de 4^M. — La lumière violette a disparu, la lumière verte devient très forte et un brouillard de lumière vert jaunâtre remplit le bout + du tube. La résistance du vide = $0^m,053$ au dehors.

Vide de 1^M. — La lumière verte est un peu plus faible que précédemment; l'étincelle et la houppe au bout du pôle — se montrent encore. La résistance du vide = $0^m,085$ au dehors.

Vide de $0,5^M$. — L'apparence est la même que dans la précédente expérience, mais l'étincelle et la houppe ne sont plus visibles. On avait isolé avec beaucoup de soin les fils de communication entre la bobine et le tube. Quand les pôles sont à $0^m,085$, l'étincelle passe souvent dehors, plutôt que de passer en dedans; mais, si l'on sépare les pôles de plus de $0^m,085$, l'étincelle passe par le tube et quelquefois elle reste visible pendant deux secondes.

Dans ces conditions, la phosphorescence verte est très brillante, surtout au bout +. Pendant les intervalles entre les étincelles, on remarque une faible bande de lumière verte autour de la surface intérieure du tube au bout du pôle —.

Vide au-dessus de 0,02^M. — Avec la même pile et la même bobine aucune étincelle ne passe; mais, en augmentant la force de la pile suffisamment pour obtenir à l'extérieur du tube une étincelle à la distance de 0^m,100, on obtenait quelquefois une étincelle à l'intérieur du tube, avec une phosphorescence verte très faible, autour du verre, au bout du pôle —.

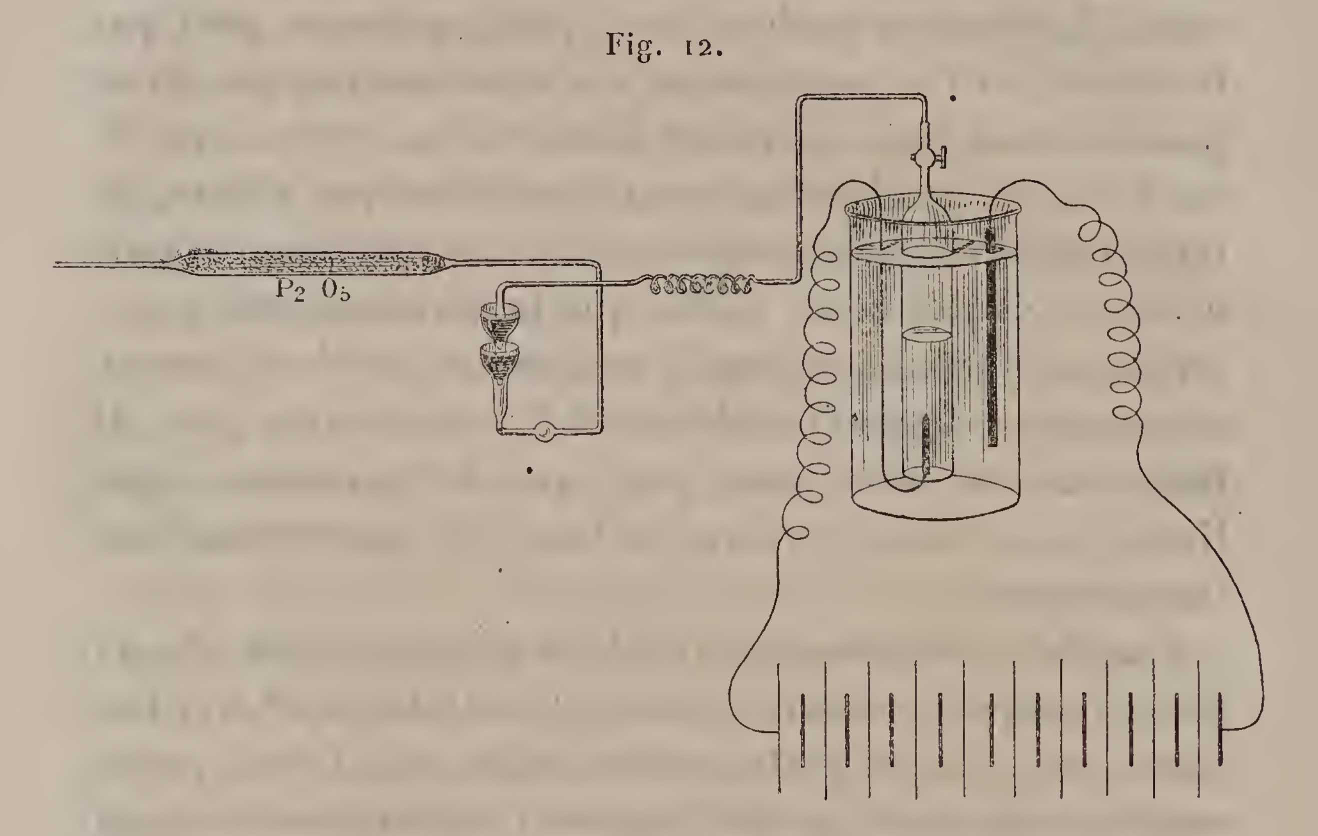
Il faut avoir soin que les pôles du tube et les fils soient bien isolés et qu'ils ne touchent aucune partie de l'appareil. Si l'on ne prend pas cette précaution, une étincelle passera d'un des fils à la pompe ou au tube et percera le verre. Le trou est quelquefois si petit, qu'on ne peut pas le trouver, et l'on ne constate son existence que par l'impossibilité où l'on se trouve d'obtenir un vide élevé. Si on le laisse, le décroissement logarithmique s'élève, la force répulsive de la bougie atteint son maximum et puis diminue jusqu'à zéro, tandis que le décroissement logarithmique augmente jusqu'à ce que les pressions interne et externe se fassent équilibre. Si le trou est très petit, il faut deux ou trois jours pour que les pressions s'égalisent; on a alors le temps de faire des observations très importantes.

Une fois j'ai obtenu un vide bien plus élevé que 0^M,02; je n'ai pas pu le mesurer, mais je l'ai évalué à 0^M,01. Les pôles, etc., étaient parfaitement isolés, et je faisais passer une étincelle de 0^m,70 de longueur; d'abord on ne voyait rien, puis une lumière verte très brillante passait à travers le tube, en devenant de plus en plus fréquente; tout à coup une étincelle passa du fil au tube, le cassa, et l'expérience se trouva arrêtée. Depuis, j'ai souvent obtenu des vides semblables ou même plus élevés, mais je n'ai jamais vu un vide dans lequel ne passerait pas une étincelle de 0^m,70 de longueur provenant de ma grande bobine.

Viscosité de l'oxygène. — Les expériences avec l'air ayant montré en détail comment il se comporte sous des pressions très variées, il devenait très intéressant de savoir comment se comporteraient les deux éléments de l'air, l'oxygène et l'azote, dans les mêmes conditions. Je commençai donc des expériences identiques, avec cette différence que l'air était remplacé dans l'appareil par de l'oxygène pur.

Pour ces expériences j'obtenais l'oxygène par l'électrolyse de l'eau contenant du sulfate de cuivre; une plaque de cuivre formait le pôle négatif et une plaque de platine

Fig. 12.



le pôle positif (*fig.* 12). La réduction du cuivre garantit contre tout dégagement d'hydrogène. On reçoit le gaz sous une cloche, et de là il est transmis à l'appareil. L'oxygène est maintenu sous une forte pression, et l'on ne doit pas le préparer longtemps à l'avance. Le gaz entre très lentement dans l'appareil et traverse une longueur considérable d'anhydride phosphorique.

La Table suivante donne les résultats obtenus :

Table II.

Décroissement logarithmique à des pressions entre 760^{mm} *et* 0^{M},03.

Température = 15° C.

Pression.	Décroissement logarithmique.
760^{mm}	0,1257
720	0,1247
668	0,1232
632	0,1222
564	0,1205
562	0,1204
496	0,1188
458	0,1178
340	0,1152
318	0,1148
309	0,1146
301	0,1145
249	0,1136
200	0,1130
159	0,1126
150	0,1125
120	0,1123
103	0,1122
80	0,1120
72	0,1120
61	0,1119
47	0,1119
38	0,1118
30	0,1118
26	0,1119
19	0,1119
16	0,1121
12	0,1122
7,5	0,1124

Pression.	Décroissement logarithmique.
mm	
3,8	0,1121
1,5	0,1115
1,4	0,1111
1,1	0,1115
1,0	0,1115
0,85	0,1107
0,76	0,1102

Pression.	Décroissement logarithmique.	Force répulsive de la radiation.
M		
1000	0,1102	12
803	0,1093	12
658	0,1088	13
623	0,1086	13
613	0,1085	13
360	0,1070	13
297	0,1058	14
190	0,1038	20
171	0,1033	21
110	0,0988	31
82	0,0940	35
70	0,0912	38
48	0,0840	45
31	0,0744	44
28	0,0724	44
22	0,0670	40
16	0,0621	35
12	0,0585	30
4	0,0433	14
1,6	0,0348	7
0,3	0,0302	2

Les chiffres avec lesquels j'ai construit une courbe sur les diagrammes A, B et C ont une grande ressemblance avec ceux de l'air. La viscosité diminue rapidement entre

les pressions de 760^{mm} et de 75^{mm}; à partir de ce point elle devient presque constante jusqu'à une pression de 16^{mm}, mais alors elle change et va en augmentant jusqu'à une pression de $1^{mm},5$, après quoi elle diminue encore rapidement. Cette augmentation de la viscosité à des pressions de quelques millimètres a été remarquée pour d'autres gaz, mais dans une si petite proportion, qu'on a pu l'attribuer à une erreur; mais, avec l'oxygène, l'augmentation était si grande qu'on ne pouvait pas la mettre en doute. L'oxygène est le gaz le plus visqueux que j'aie examiné. La viscosité de l'air à 760^{mm} étant 0,1124, elle est, par rapport à celle de l'oxygène, comme 1 est à 1,1185.

Cette proportion ne change pas jusqu'à la pression de 20^{mm}. Entre ce point et 1^{mm} il y a des variations auxquelles je ne puis pas assigner de causes, mais ces variations sont trop grandes pour pouvoir être attribuées à des erreurs d'observation. Ces variations ne se remarquent pas dans les vides au-dessus de 1^{mm}; dans ces vides et jusqu'aux vides les plus élevés, nous retrouvons la proportion 1,1185.

Les courbes des observations de la force répulsive de la radiation sont ponctuées, à gauche des diagrammes B et C. La répulsion commence à un vide plus bas et se maintient plus forte que dans l'air, jusqu'à un vide de 22^{M}, à partir duquel les deux courbes sont à peu près identiques.

Viscosité de l'azote. — On prépare l'azote pur en chauffant une solution de nitrite d'ammoniaque. Pour éliminer la vapeur d'eau, on fait passer le gaz dans des tubes contenant de l'anhydride phosphorique et on le conduit à l'appareil, comme pour l'oxygène.

La Table suivante donne les résultats des observations faites avec l'azote :

Table III.

Décroissements logarithmiques de l'azote entre des pressions de 760^mm et 2^M,8 à 15° C.

Pression.	Décroissement logarithmique.
mm	
760	0,1092
717	0,1081
692	0,1074
624	0,1059
582	0,1048
542	0,1038
474	0,1023
403	0,1010
324	0,0996
282	0,0990
245	0,0985
218	0,0980
172	0,0976
165	0,0974
143	0,0974
122	0,0973
117	0,0970
105	0,0973
100	0,0971
87	0,0971
79	0,0971
60	0,0972
50	0,0970
44	0,0969
29	0,0970
21	0,0970
14	0,0969
8	0,0969
6	0,0970
2,1	0,0961
1,4	0,0962
0,85	0,0962
0,76	0,0960

Pression.	Décroissement logarithmique.	Force répulsive de la radiation.
M		
1000......	0,0960	1
610......	0,0941	2
459......	0,0934	4
345......	0,0930	3
188......	0,0894	8
125......	0,0867	15
84......	0,0820	23
58......	0,0770	28
47......	0,0730	30
26......	0,0600	25
13......	0,0420	17
9,6....	0,0351	14
8,3....	0,0318	13
5,8....	0,0257	9
3,3....	0,0207	3
2,8....	0,0178	1

La proportion entre la viscosité de l'air et celle de l'azote à la pression de 760^{mm} est donc de 0,9715. D'après Graham, elle serait de 0,971.

En comparant les courbes de l'air avec celles de l'oxygène et de l'azote, on obtient des résultats fort intéressants.

La composition de l'air est :

Oxygène..................	20,8
Azote....................	79,2
	100,0

La viscosité des gaz mixtes est presque dans la même proportion; ainsi, à 760^{mm},

$$\frac{20,8 \text{ visc. O} + 79,2 \text{ visc. A}}{100} = \text{viscosité de l'air}$$

$$= \frac{20,8(0,1257) + 79,2(0,1092)}{100} = \text{viscosité de l'air}$$

$$= \frac{2,61456 + 8,64072}{100} = 0,11255,$$

ce qui se rapproche notablement de 0,1124, résultat expérimental pour l'air.

Jusqu'à un vide de 30^{M} la proportion entre les viscosités de l'air, de l'oxygène et de l'azote reste la même. A partir de là, la différence entre les courbes augmente rapidement.

Observations sur le spectre de l'azote. — Le spectre de l'azote, observé à des raréfactions différentes, a donné les résultats suivants.

A 55^{mm}, les bandes du spectre commencent à se montrer. Les bandes rouge et jaune se voient facilement, et la verte et la bleue sont très faibles. Si le vide augmente, les bandes deviennent plus marquées, et à $1^{mm},14$ le spectre atteint son maximum d'intensité. A des vides un peu plus élevés, le spectre change, et l'on y remarque des raies; à 812 M, les bandes et les raies sont très brillantes.

A 450 M, les raies sont très bonnes.

A 188 M, au-dessous de $\lambda = 610$ et au-dessus de $\lambda = 400$, les raies ne sont plus visibles;

A 94 M, une raie vert jaunâtre très claire est visible à $\lambda = 567$.

A 55 M, cette ligne est encore très prononcée.

Les lignes rouges ont tout à fait disparu, et la seule raie visible est la raie bleue à $\lambda = 419$. La raie 567 varie beaucoup. Il y a des moments où l'on ne peut pas la voir, puis elle devient très claire; ainsi, à 40 M, la raie 567 disparaît complètement; à 17 M, elle redevient visible, et c'est la raie la plus distincte de toutes. A 12 M, elle disparaît de nouveau, mais il reste plusieurs raies vertes et bleues. A 3 M, on ne voit que trois raies vertes, qui sont très faibles. A 2,8 M, la raie 567 reparaît.

A 2 M, on ne voit que des traces de raies, à cause de la grande phosphorescence du verre.

La raie 567 a été aperçue plusieurs fois à des vides plus élevés, quand le gaz examiné était mélangé avec un peu

d'air. C'est probablement une raie de l'azote, parce que la raie la plus brillante de ce gaz est à 576,8 (Thalén), 568,0 (Huggins) ou 568,1 (Plücker), et ma courbe d'interpolation n'est pas assez rigoureusement exacte pour que je puisse dire si la ligne que j'ai inscrite dans mes notes comme étant à 567 ne doit pas être en réalité placée un peu plus haut. La raison pour laquelle cette raie n'est pas toujours visible peut être attribuée à une différence dans la puissance de la pile ou à ce que l'œil n'a pas toujours la même sensibilité. Cependant cette explication n'est pas tout à fait satisfaisante, puisque les autres raies ne présentent pas de variations.

La courbe de la force répulsive exercée par la radiation est ponctuée sur les diagrammes B et C. Elle est beaucoup plus basse que dans l'oxygène ou dans l'air, et la diminution est rapide après que le maximum a été dépassé.

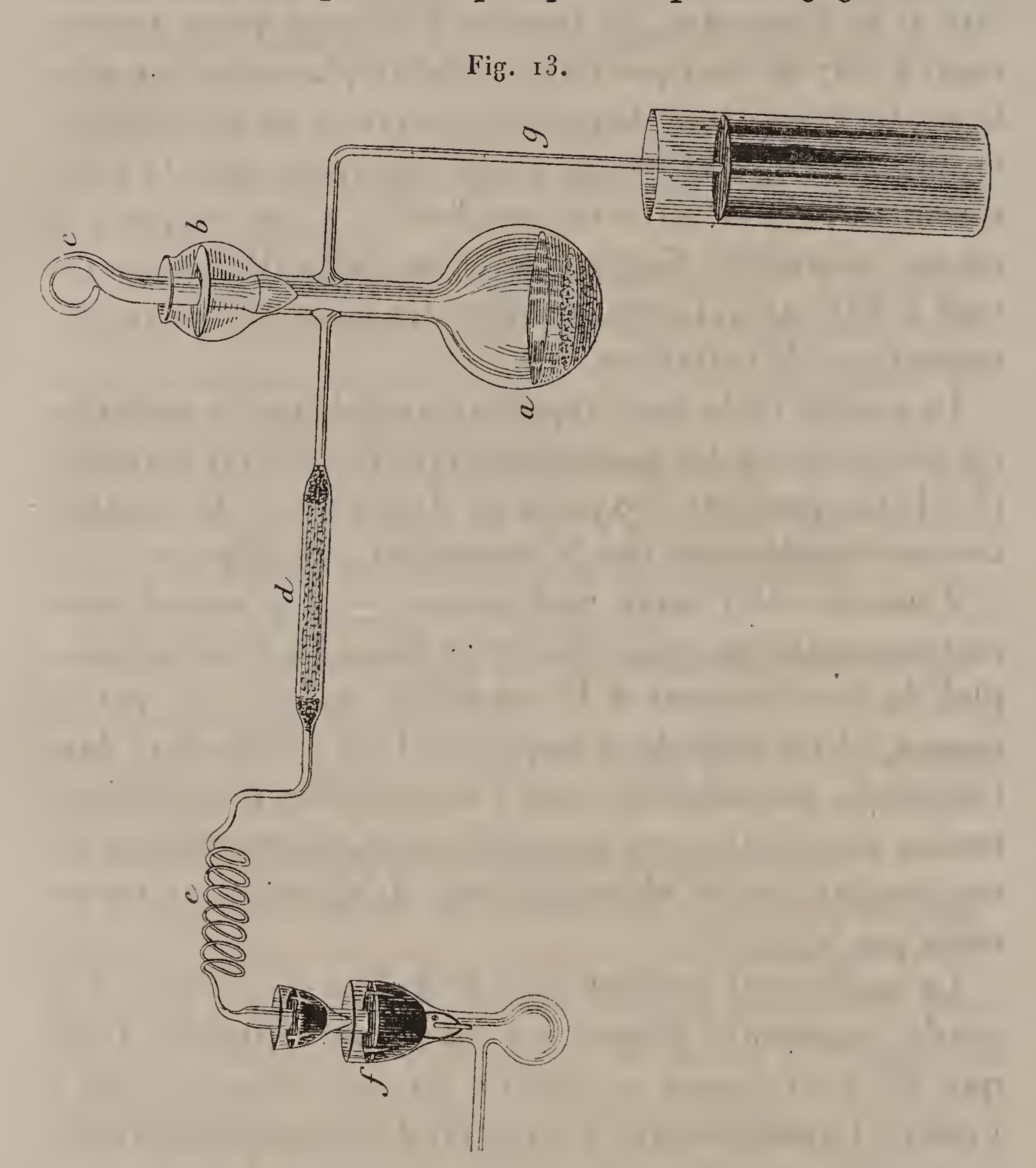
Viscosité de l'acide carbonique. — J'ai essayé deux ou trois méthodes pour obtenir ce gaz, afin d'éviter l'emploi de l'eau servant à le recueillir, parce que, par ce moyen, il est difficile d'empêcher l'air de pénétrer dans l'appareil. Les méthodes que j'ai préférées sont la calcination du bicarbonate de soude et la décomposition du marbre par l'acide chlorhydrique. L'appareil est représenté par la *fig.* 13.

Le marbre est contenu dans le ballon de verre *a*, à la partie supérieure duquel est soudé un ellipsoïde tronqué *b*, dans lequel se trouve un obturateur *c*, usé à l'émeri. Le renflement *b* est rempli d'acide chlorhydrique, et, en soulevant légèrement l'obturateur, on laisse un peu d'acide couler sur le marbre. L'anhydride carbonique traverse le tube *d* que l'on a rempli de bicarbonate de soude pulvérisé et bien tassé pour arrêter l'acide chlorhydrique; il passe par la spirale flexible *e* et il arrive au robinet *f*. De l'autre côté du ballon, le tube *g* plonge dans un verre de forme haute contenant du mercure. Le robinet est

relié avec l'appareil à viscosité, comme on le voit dans la *fig.* 1.

Avant d'introduire l'anhydride carbonique dans l'appareil, on le laisse pendant quelque temps se dégager libre-

Fig. 13.



ment et barboter à travers le mercure dans le réservoir supérieur du robinet, le tube du robinet (tube à l'émeri) étant soulevé à cet effet. Quand on suppose que tout l'air a été chassé du ballon et des tubes par l'anhydride carbonique, on enfonce le tube dans le robinet de manière à fermer ce dernier hermétiquement, et le gaz s'échappe

alors à travers le tube g sous une pression considérable de mercure. Lorsque l'appareil à viscosité, de l'autre côté du robinet, est fortement épuisé, on tourne légèrement le robinet pour permettre à un courant très lent d'anhydride carbonique de passer dans l'appareil, et pendant ce temps on continue à produire du gaz : à cet effet, on alimente d'acide chlorhydrique en soulevant l'obturateur cb. Quand l'appareil est rempli d'anhydre carbonique, on ferme le robinet f et on se met à faire le vide. Ces opérations sont répétées au moins trois fois, et, chaque fois, après avoir rempli l'appareil, on laisse s'écouler plusieurs heures avant de pomper; pendant ce laps de temps, le gaz peut pénétrer par toutes les fissures et déplacer tout autre gaz qui adhérerait aux surfaces. Après le dernier remplissage, on commence les observations. On prend plusieurs séries; on rejette les premières quand elles ne concordent pas avec les autres.

L'usage du bicarbonate de soude présente cet avantage que le gaz peut être obtenu dans un tube mis en communication avec l'appareil, et il ne se produit que de l'acide carbonique et de l'eau; mais il faut beaucoup d'acide phosphorique pour absorber toute l'eau. Finalement, j'ai donc employé du marbre et de l'acide chlorhydrique.

Dans la Table IV j'ai donné les résultats des observations faites avec ce gaz :

TABLE IV.

Décroissements logarithmiques de l'acide carbonique à des pressions entre 760^{mm} *et* 7^{M},6 *à* 15° C.

Pression.	Décroissement logarithmique.
mm	
760	0,1035
750	0,1033
689	0,1022
665	0,1016

Pression.	Décroissement logarithmique.
645 mm	0,1012
640	0,1009
620	0,1006
605	0,1001
545	0,0982
540	0,0979
512	0,0970
501	0,0967
460	0,0948
425	0,0937
410	0,0931
403	0,0928
368	0,0918
363	0,0914
355	0,0911
332	0,0903
290	0,0890
282	0,0884
255	0,0875
240	0,0872
205	8,0858
180	0,0850
132	0,0835
124	0,0831
92	0,0826
71	0,0823
55	0,0822
50	0,0822
28	0,0821
11	0,0822
4,5	0,0819
2,3	0,0817
1,1	0,0816
0,76	0,0809

Pression.	Décroissement logarithmique.	Force répulsive de la radiation.
mm		
1000......	0,0809	1
588......	0,0790	2
523......	0,0785	2
389......	0,0780	2
345......	0,0776	2
228......	0,0770	3
177......	0,0758	5
158......	0,0750	7
91......	0,0717	13
66......	0,0697	15
58......	0,0684	19
40......	0,0630	25
32......	0,0600	25
15......	0,0424	16
10......	0,0347	11
9......	0,0325	10
7,6....	0,0298	8

Les courbes tracées sur les diagrammes A, B et C sont le résultat de ces observations. D'abord la courbe semble suivre la même direction que la courbe de l'air ; mais, à une pression d'environ 620^{mm}, la courbe n'est plus aussi prononcée, et elle reste telle jusqu'à environ 50^{mm}; alors elle suit de nouveau la direction de la courbe de l'air. La diminution totale entre 760^{mm} et 1^{mm} est presque le double de celle de l'air.

La proportion entre les viscosités de l'acide carbonique et de l'air à la pression de 760^{mm} est 0,9208. Graham l'a trouvée de 0,807 (1); Kundt et Warburg de 0,806 (2) et Maxwell de 0,859 (3).

(1) *Recherches chimiques et physiques*, p. 179.
(2) *Phil. Mag.*, juillet 1875.
(3) *Phil. Trans.*, 1866, Ire Partie, p. 257.

La courbe ponctuée (diagrammes B et C), qui montre la variation de la force répulsive de la radiation, commence très tard et finit très tôt; le maximum est beaucoup plus faible que pour les autres gaz que j'ai examinés.

Observations sur le spectre de l'acide carbonique. — C'est à un vide de 300^{M} que le spectre est le plus net; à un vide plus élevé il devient plus faible; à environ 75^{M} la bande bleue ($\lambda = \frac{409}{1000000}$ à $\frac{408}{1000000}$ de millimètre) se perd; si l'on pousse le vide plus loin, les autres bandes disparaissent, et à un vide de 40^{M} on ne voit que les deux raies $\lambda = 519$ et $\lambda = 560$. A des vides plus élevés, ces deux raies disparaissent aussi, et alors commencent les phénomènes de la matière radiante.

La viscosité de l'oxyde de carbone. — J'ai préparé ce gaz en chauffant de l'oxalate d'ammoniaque avec de l'acide sulfurique concentré et en faisant passer les deux gaz ainsi produits, l'oxyde de carbone et l'acide carbonique, dans une solution de potasse (*fig.* 12).

Je l'ai aussi obtenu en chauffant le ferrocyanure de potassium avec l'acide sulfurique et en faisant passer les gaz dans des tubes contenant de la potasse (*fig.* 12).

Ce dernier moyen est préférable, parce qu'il est très difficile d'éliminer les dernières traces d'acide carbonique quand on a opéré avec l'acide oxalique.

Le Tableau suivant donne les résultats obtenus :

TABLE V.

Décroissements logarithmiques de l'acide carbonique à des pressions entre 760^{mm} *et* $6^{M},5$ *à* 15° C.

Pression.	Décroissement logarithmique.
mm	
760	0,1092
687	0,1073
517	0,1031
426	0,1012
353	0,1000

Pression.	Décroissement logarithmique.
mm	
266	0,0983
219	0,0979
125	0,0972
89	0,0971
79	0,0970
32	0,0971
18	0,0968
12	0,0968
10	0,0967
2,6	0,0969
1,4	0,0957
1,2	0,0952
0,76	0,0947

Pression.	Décroissement logarithmique.	Force répulsive de la radiation.
M		
1000 (¹)	0,0947	2
829	0,0945	3
629	0,0936	4
474	0,0925	5
397	0,0921	6
200	0,0910	13
188	0,0907	14
126	0,0877	18
86	0,0838	20
55	0,0778	21
42	0,0716	22
38	0,0692	22
31	0,0653	21
22	0,0580	18
13	0,0474	14
12	0,0448	13
6,5	0,0305	7

(¹) M = $0^{mm},76$.

Les courbes représentant ces nombres sont tracées sur les diagrammes A, B et C; une chose digne de remarque, c'est qu'elles sont presque absolument identiques à celles de l'azote, sur les mêmes diagrammes. La viscosité des deux gaz à 760^{mm} est 0,1092.

D'après Graham, la proportion entre la viscosité de l'air et de l'oxyde de carbone est 0,971, et pour l'azote la proportion est la même; avec mon appareil j'ai trouvé 0,9715 pour le premier rapport.

Comme la courbe de l'azote, la courbe de l'oxyde de carbone est verticale, c'est-à-dire : si l'on admet que la courbe représente la viscosité, le gaz obéit à la loi de Maxwell à des pressions entre 90^{mm} et 3^{mm}.

Pour l'azote, la partie verticale correspond à des pressions un peu plus hautes, entre 100^{mm} et 6^{mm}.

La courbe de la force répulsive de la radiation, ponctuée sur les diagrammes B et C, est plus basse dans le cas de l'oxyde de carbone que pour aucun des autres gaz que j'ai étudiés et affecte aussi une autre forme; il n'y a pas d'augmentation soudaine à 40^{M}. Cependant, pour de faibles raréfactions, la courbe se maintient plus haut qu'avec l'azote.

Observations sur le spectre de l'oxyde de carbone. — D'abord on voit le spectre ordinaire formé de bandes avec quelques raies à leurs extrémités. A 12^{mm} de pression, on commence à voir une raie verte très distincte, $\lambda = \frac{515}{1000000}$ de millimètre. Cette raie augmente d'intensité quand le vide augmente, puis elle devient plus faible, et elle disparaît quand la pression n'est plus que de 0^{mm},9. C'est probablement la raie de l'oxygène trouvée par Plücker à 514,4.

A 2^{mm},8, le spectre s'accorde avec le carbone n° 2, dans l'*Index of spectra* de Watts.

A 553^{M}, les bandes entre les raies paraissent se subdiviser en un grand nombre de raies très fines.

A 211^M, ces raies fines deviennent très distinctes ; à ce point, l'éclat du spectre est à son maximum.

A 100^M, le spectre dans son ensemble devient faible, mais on commence à apercevoir de temps en temps une raie verte très distincte. Ce résultat concorde avec la raie de l'oxygène à $\lambda = 534$ (Plücker).

A partir de ce point le spectre s'affaiblit rapidement, la raie $\lambda = 534$ disparaît bientôt, et les raies du carbone disparaissent aussi les unes après les autres, jusqu'à ce qu'on soit arrivé à un vide de 4^M ; alors on ne voit plus que $\lambda = 560$ et $\lambda = 519$.

La viscosité de l'hydrogène. — L'hydrogène se prépare, dans l'appareil représenté par la *fig.* 12, par la décomposition électrolytique de l'eau bouillie, acidulée au moyen de l'acide sulfurique. Une plaque de zinc amalgamé est le pôle positif, et une plaque de platine le pôle négatif.

On reçoit le gaz sous une cloche, et on l'introduit dans l'appareil. On peut aussi introduire l'hydrogène de la manière suivante. On met en communication avec l'appareil un tube I (*fig.* 1) contenant des morceaux de palladium saturé d'hydrogène par l'électrolyse ; le palladium retient l'hydrogène même dans le vide et le laisse dégager seulement quand on chauffe le tube avec une lampe.

Avant de commencer les expériences, il faut avoir soin que l'appareil soit absolument vide et le remplir très lentement avec le gaz. Alors on le vide avec beaucoup de soin et on le remplit d'hydrogène. Cela fait, il faut laisser l'appareil au repos pendant au moins vingt-quatre heures, afin que l'hydrogène puisse pénétrer dans toutes les parties de l'appareil et déplacer tout gaz qui pourrait s'être condensé à la surface du verre, puis on refait le vide et l'on remplit l'appareil d'hydrogène pour la troisième fois.

On prend alors les observations relatives à la viscosité, et l'on obtient le décroissement logarithmique à 760^{mm} et 15° C. Puis on fait le vide de nouveau, et l'on remplit encore l'appareil d'hydrogène, en faisant une observation chaque fois, jusqu'à ce que le décroissement logarithmique reste constant.

J'ai trouvé que l'hydrogène est de beaucoup le moins visqueux de tous les gaz et que ce moyen de s'assurer que le gaz n'est plus mélangé d'air est beaucoup plus sûr que l'analyse eudiométrique.

J'ai fait plusieurs séries d'observations avec l'hydrogène. Pendant longtemps j'ai cru que l'hydrogène présentait, par rapport à la loi de Maxwell, selon laquelle la viscosité est indépendante de la densité, le même écart que je croyais avoir constaté pour les autres gaz; je l'ai cru, parce que le décroissement logarithmique persistait à diminuer au fur et à mesure que le vide augmentait, même à des pressions qu'on pouvait mesurer avec le baromètre.

Si je n'avais pas trouvé que la diminution était variable dans des séries différentes, j'aurais cru que cet écart de la loi de Maxwell était produit par quelque propriété inhérente à tous les gaz. Après un an de travail, je trouvai que cette variation était causée par une trace d'eau retenue obstinément par l'hydrogène. Depuis cette découverte, j'ai mis tous mes soins à obtenir la siccité parfaite de tous les gaz qui entrent dans l'appareil.

La Table suivante donne les résultats obtenus :

TABLE VI.

Décroissements logarithmiques de l'hydrogène à des pressions entre 760mm et 0M,16 à 15° C.

Pression.	Décroissement logarithmique.	Pression.	Décroissement logarithmique.	Force répulsive de la radiation.	Distance moyenne de libre parcours.
mm		M			mm
760...	0,0499	1000,0...	0,0498	1,0	0,10
748...	0,0501	921,0..	0,0498	1,0	0,11
582...	0,0501	526,0..	0,0497	3,0	0,19
567...	0,0498	421,0..	0,0496	4,0	0,24
484...	0,0499	330,0..	0,0495	5,0	0,30
428...	0,0500	314,0..	0,4093	8,0	0,32
423...	0,0500	234,0..	0,0488	11,0	0,43
414...	0,0499	205,0..	0,0486	14,0	0,49
399...	0,0500	179,0..	0,0486	14,0	0,56
303...	0,0500	168,0..	0,0485	19,0	0,59
301...	0,0497	155,0..	0,0484	25,0	0,65
283...	0,0498	147,0..	0,0482	28,0	0,68
268...	0,0499	135,0..	0,0479	31,0	0,74
212...	0,0504	122,0..	0,0475	37,0	0,82
209...	0,0500	110,0..	0,0472	40,0	0,91
201...	0,0507	95,0..	0,0466	44,0	1,1
193...	0,0501	79,0..	0,0457	52,0	1,3
174...	0,0501	65,0..	0,0446	60,0	1,5
148...	0,0498	59,0..	0,0441	64,0	1,7
128...	0,0501	54,0..	0,0435	66,0	1,8
108...	0,0499	48,0..	0,0430	68,0	2,1
103...	0,0499	45,0..	0,0422	69,0	2,2
101...	0,0497	41,0..	0,0417	70,0	2,4
96...	0,0497	37,0..	0,0408	69,0	2,7
76...	0,0497	33,0..	0,0394	69,0	3,0
72...	0,0499	29,0..	0,0384	67,0	3,4
61...	0,0498	26,5..	0,0373	66,0	3,8
33...	0,0498	22,0..	0,0358	60,0	4,5

Pression.	Décroissement logarithmique.	Pression.	Décroissement logarithmique.	Force répulsive de la radiation.	Distance moyenne de libre parcours.
mm		M			mm
22...	0,0500	20,0..	0,0351	58,0	5,0
17...	0,0499	16,0..	0,0333	52,0	6,3
14...	0,0497	14,5..	0,0324	49,0	6,9
11...	0,0499	12,0..	0,0304	45,0	8,0
9...	0,0499	8,0..	0,0270	37,0	12,5
7...	0,0499	6,5..	0,0253	31,0	15,4
6...	0,0498	5,0..	0,0232	29,0	20,0
2...	0,0498	4,0..	0,0214	26,0	25,0
1,8.	0,0500	2,6..	0,0191	15,0	38,5
1,5.	0,0498	1,8..	0,0172	10,0	55,5
1,0.	0,0499	1,5..	0,0169	9,0	66,7
0,76.	0,0498	1,0..	0,0157	7,0	100,0
		0,37.	0,0130	3,0	270,0
		0,16.	0,0118	2,0	625,0

J'ai consigné ces résultats sur les diagrammes A, B et C. La partie comprise entre 760^{mm} et $0^{mm},32$, dont le décroissement logarithmique ne change pas, est représentée par une ligne verticale tracée sur B et C, en dessous de la courbe principale.

Le caractère remarquable de l'hydrogène, c'est l'uniformité de résistance qu'il présente.

Il obéit presque absolument à la loi de Maxwell jusqu'à un vide de 700^{M}. Jusqu'à ce point la ligne est presque verticale, mais là elle commence à se courber, et, quand la distance moyenne de libre parcours des molécules est comparable aux dimensions de l'appareil et s'approche de l'infini, la courbe de la viscosité s'approche du zéro.

La force répulsive de radiation est plus grande dans l'hydrogène que dans tout autre gaz; elle commence à un vide de 14^{mm}, mais ne s'augmente pas beaucoup avant que le vide soit à 200^{M}; puis elle atteint son maximum entre

40^M et 60^M; ensuite elle se réduit à zéro. Le maximum de force de radiation dans l'hydrogène comparé à l'air est de 70 à 42,6.

Ce fait a son utilité pour la construction des radiomètres et des instruments du même genre, quand on a besoin d'obtenir une grande sensibilité.

La proportion entre la viscosité de l'air et celle de l'hydrogène est 0,4449. Graham [1] donne pour le temps de diffusion de l'hydrogène 0,4375 si l'on prend l'oxygène pour unité et 0,4855 si on le compare à l'air pris pour unité.

Le professeur Clerk Maxwell [2] a trouvé que l'hydrogène sec est beaucoup moins visqueux que l'air; il fixe le rapport entre leurs viscosités à 0,5156.

A propos de ce résultat, il dit : « Il résulte des expériences de M. Graham que le rapport entre les temps de diffusion de l'hydrogène et de l'air est de 0,4855; et celui de l'acide carbonique et de l'air de 0,807. Ces nombres sont inférieurs à ceux que j'ai trouvés : c'est peut-être parce que, dans mes expériences, les gaz étaient moins purs que dans celles de M. Graham ».

MM. Kundt et Warburg, dans le Mémoire dont j'ai déjà parlé, disent que, théoriquement, la viscosité ne doit pas diminuer sensiblement avant que la couche de gaz soit inférieure à quatorze fois la distance moyenne de libre parcours entre les molécules. Ils déclarent aussi que, même quand l'épaisseur atteint trois cents fois l'épaisseur moyenne de libre parcours, alors commence une diminution sensible des forces retardatrices, qui va en s'accentuant au fur et à mesure que la pression s'abaisse. Ils trouvent que le rapport entre l'air et l'hydrogène est 0,488 et

(1) *Chemical and physical researches*, par Thomas Graham, p. 179.

(2) *Sur la viscosité ou le frottement interne de l'air et des autres gaz* (*Phil. Trans.*, 1866, Ire Partie, p. 257).

que la viscosité varie comme l'indique la Table suivante :

Pression en millimètres.	Décroissement logarithmique.
180,0	0,0652
20,0	0,0638
8,8	0,0629
2,4	0,0601
1,53	0,0557

A des vides plus élevés, ils ont trouvé que la viscosité diminuait rapidement, mais ils n'ont pas mesuré les pressions.

La diminution du décroissement logarithmique que MM. Kundt et Warburg ont trouvée dans des vides ordinaires et le grand rapprochement qu'ils ont observé entre les viscosités de l'hydrogène et de l'air sont probablement dus à la présence d'une trace d'un autre gaz, peut-être même de l'eau. Ils disent que, en continuant les recherches sur les lois du frottement des gaz au-dessous de la limite de raréfaction $\left(\frac{l}{d} > \frac{1}{14}\right)$ déjà mentionnée, nous ne pouvions, pas même en séchant avec le plus grand soin, éliminer les dernières traces de vapeur d'eau, lesquelles, insensibles dans les expériences susdites, nuisent aux résultats que l'on obtient avec les pressions *basses* ici employées.

La présence de la vapeur d'eau a été constatée *inter alia* par ce fait, que le *damping moment* d'un vide (c'est-à-dire un espace rempli de gaz mélangé avec de la vapeur, le tout à une pression de $\frac{1}{100}$ de millimètre) s'élevait considérablement quand on abandonnait l'appareil à lui-même. Cet effet était causé par l'eau qui se séparait des parties solides et s'évaporait dans le vide.

Pour cette raison, la théorie ne peut pas être prouvée quantitativement par les résultats obtenus.

Il se peut bien qu'il se soit trouvé aussi dans l'appareil de Graham une trace de gaz étranger, puisqu'il dit lui-même que « l'addition de 5 pour 100 d'air à l'hydrogène produit un effet remarquable en retardant la diffusion de ce gaz. Le retard causé par 5 pour 100 d'air sur la vitesse de l'hydrogène est presque quatre fois plus grand que celui que donne le calcul. L'expérience montre qu'une quantité très faible de gaz étranger change la vitesse de diffusion de ce gaz ([1]) ».

Maxwell fait la même remarque et dit ([2]) qu'une petite quantité d'air mélangée avec de l'hydrogène augmente beaucoup sa viscosité.

Graham dit que, dans ses expériences, « l'hydrogène était préparé avec du zinc qui ne contenait pas d'hydrogène, puis traversait un flacon laveur contenant de l'oxyde de plomb dissous dans de la soude, et que ce gaz était desséché ensuite sur de l'amiante imbibée d'acide sulfurique ([3]) ».

Dans un autre Mémoire, il parle de sécher les gaz avec du chlorure de calcium et de l'acide sulfurique.

Éclairé par mes récentes expériences, je n'hésite pas à affirmer que par ces moyens il n'est pas possible d'éliminer de l'hydrogène les dernières traces de la vapeur d'eau. Il ne suffit même pas de faire passer le gaz dans un tube contenant de l'acide phosphorique anhydre non comprimé; il faut que celui-ci soit tassé fortement dans le tube, de manière à offrir une obstruction réelle au passage du gaz; le tube doit avoir plusieurs pieds de longueur. Quand je ne prenais pas ces précautions, je ne pouvais pas obtenir de résultats concordants en opérant sur des échantillons différents d'hydrogène.

([1]) *Recherches chimiques et physiques*, par Thomas Graham, p. 123.

([2]) *Sur la viscosité ou le frottement interne de l'air et d'autres gaz* (*Phil. Trans.*, 1866, Ire Partie, p. 257).

([3]) *Recherches chimiques et physiques*, par J. Graham, p. 176.

A chaque amélioration consistant à mieux purifier et sécher le gaz, j'ai obtenu pour l'hydrogène un chiffre de plus en plus bas, et, conséquemment, j'ai diminué le nombre exprimant le rapport de la viscosité de l'hydrogène à celle de l'air. En 1876 je l'ai trouvé à 0,508; en 1877, je l'avais réduit à 0,462; en 1879, il était encore réduit à 0,458, et dans mes dernières expériences je l'ai trouvé encore plus bas, à $0^{m},4439$, c'est-à-dire bien au-dessous du nombre de Graham, $0^{m},4855$, déduit de la diffusion. Graham dit que c'est le nombre *théorique;* mais il semble qu'en discutant ce sujet il était tout disposé à trouver que l'hydrogène ne suivrait pas la loi qui gouverne quelques autres gaz.

Ainsi, à la page 179 de son Ouvrage, Graham écrit : « Les temps de diffusion de l'oxygène, de l'azote, de l'acide carbonique et de l'air sont en raison directe de leurs densités; en d'autres termes, des poids égaux de ces gaz passent dans le même temps. Pour des volumes égaux, l'hydrogène passe deux fois plus vite que l'azote. Ce fait, que le temps de diffusion de l'hydrogène est la moitié de celui de l'azote, montre que les rapports de diffusion sont même plus simples que les rapports de densité entre les gaz. »

Observations sur le spectre de l'hydrogène. — J'ai fait ces observations avec une étincelle de $0^{m},15$ et j'ai examiné le spectre avec une dispersion qui rendait bien distinctes les raies du sodium.

Ce spectre n'offrait pas grand intérêt. La raie rouge ($\lambda = 656,2$), la raie verte ($\lambda = 486,1$) et la raie bleue ($\lambda = 434,0$) étaient très nettes à une pression de 3^{mm}; puis elles commençaient à diminuer d'éclat. En augmentant le vide, on remarque une variation dans la visibilité des trois raies. Ainsi, à 36^{mm}, le rouge se voit très distinctement, le vert est faible et le bleu invisible; à 15^{mm}, on voit le bleu, et les trois raies sont encore visibles jusqu'à un vide

de 418^M, où le bleu devient très faible. A 38^M, on ne voit que le rouge et le vert, le rouge étant très faible; à 2^M, le rouge disparaît. La raie verte se voit encore jusqu'à un vide de $0^M,37$, mais pas au delà. Il est bon de remarquer que, si la raie verte est la dernière à disparaître quand on expérimente avec l'hydrogène pur, elle ne se montre pas la première quand l'hydrogène se trouve mêlé à titre d'impureté avec un autre gaz. Ainsi, avec l'acide carbonique imparfaitement purifié, la raie rouge de l'hydrogène se montre souvent, mais jamais la verte ou la bleue n'apparaît.

Influence de la vapeur d'eau sur la viscosité de l'air. — Dans les précédentes expériences, j'ai attribué plusieurs genres d'erreur à la présence de l'humidité dans le gaz. L'influence de la vapeur d'eau ne semble pas être très importante quand il en entre une quantité modérée dans un gaz à la pression normale; mais, à des vides élevés, elle cause des erreurs qui détruisent l'uniformité des résultats.

J'ai fait une série d'expériences, dans le but de reconnaître l'action de la vapeur d'eau quand elle est mélangée avec de l'air.

J'avais un peu modifié l'appareil; les tubes à sécher ont été enlevés, et une petite boule de verre contenant de l'eau pure était soudée à la manivelle qui donne le mouvement. L'appareil ainsi disposé et rempli d'air à la pression normale était abandonné pendant vingt-quatre heures. En même temps, on faisait des observations avec la flamme de la bougie, afin de mesurer la force répulsive en présence de la vapeur d'eau.

Le Tableau suivant donne les résultats obtenus :

Décroissements logarithmiques de l'air humide à des pressions entre 760^{mm} et $0^{mm},2$, et encore plus basses, à 15°C.

Pression en millimètres.	Décroissement logarithmique.	Répulsion due à la radiation.
760..........	0,1124	0
700..........	0,1109	0
600..........	0,1084	0
500..........	0,1062	0
400..........	0,1040	0
300..........	0,1014	0
200..........	0,0993	0
100..........	0,0955	0
75..........	0,0937	0
50..........	0,0903	0
40..........	0,0796	0
20..........	0,0589	0
16..........	0,0531	0
15..........	0,0520	0
13..........	0,0516	0
11..........	0,0511	0
8..........	0,0500	0
7..........	0,0498	0
5..........	0,0499	0
3..........	0,0497	0
1..........	0,0497	0
0,1........	0,0484	0
»	0,0441	1
»	0,0432	1
»	0,0419	4
»	0,0406	5
»	0,0390	9

Je n'ai pas pu indiquer les pressions au-dessous de 1^{mm}, parce que la jauge de Mc Leod ne donne pas de résultats exacts en présence de l'eau.

Sur le diagramme A, la courbe inscrite sous la mention *moist air* indique les résultats.

Jusqu'à la pression de 550^{mm}, la présence de la vapeur d'eau n'exerce pas d'influence sur la viscosité de l'air. Cependant, à partir de ce point et entre 50^{mm} et 7^{mm} de pression, le logarithme décimal change de 0,0903 à 0,0500 et la courbe s'incline rapidement.

Ici elle suit la courbe de l'hydrogène, et entre 7^{mm} et 1^{mm} les deux courbes sont identiques.

Ces résultats peuvent être expliqués en partie par l'action remarquable de la vapeur d'eau dans l'appareil. A la pression normale, la quantité d'humidité contenue dans l'air (saturé) est seulement de 13 parties pour 1 000 000, et l'on voit que cette petite quantité n'a pas d'action, puisque les décroissements logarithmiques sont identiques. Mais, pendant que l'air est évacué, l'humidité reste la même, à cause du réservoir d'eau qui se trouve dans l'appareil. Quand le vide s'approche de la tension de la vapeur d'eau, l'eau s'évapore plus vite et déplace l'air avec une plus grande rapidité; jusqu'à ce que la pression de $12^{mm},7$ ait été dépassée, la vapeur se conduit comme un gaz et chasse tout l'air hors de l'appareil, et, comme elle est fournie par l'eau, le décroissement logarithmique tombe rapidement à celui de la vapeur d'eau pure.

Pour que cette explication fût acceptable, il faudrait que la viscosité de la vapeur d'eau fût, pour toutes les pressions comprises entre 7^{mm} et 1^{mm}, la même que celle de l'hydrogène.

On peut donner une autre explication. Pendant le fonctionnement de la pompe de Sprengel, il se développe quelquefois assez d'électricité pour illuminer les tubes. Il est possible que, sous l'influence de cette électricité, le mercure s'abaissant puisse, à ce vide élevé, décomposer la vapeur d'eau en formant de l'oxyde de mercure et en dégageant l'hydrogène.

De ces deux théories, la dernière semble la plus probable; mais je n'ai pas assez de faits pour me prononcer entre les deux.

La présence de la vapeur d'eau se reconnaît encore à la petite quantité de répulsion par radiation. Dans l'air, la répulsion commence à une pression de 12^{mm}, le plus grand effet produit étant une déviation de plus de 40 divisions de l'échelle. Cependant, dans le cas présent, la répulsion ne commença pas avant que le vide eût dépassé celui que l'éprouvette peut mesurer, et l'effet maximum ne fût pas supérieur à 9 divisions.

Cela confirme les résultats que j'ai trouvés fréquemment dans mes recherches sur la répulsion produite par la radiation, dans lesquelles la présence même d'une trace de vapeur d'eau diminuait beaucoup la sensibilité du radiomètre et des autres instruments.

Pendant longtemps je me suis servi de l'acide sulfurique concentré pour lubrifier l'intérieur de la pompe, au moyen d'un robinet qui y était adapté afin qu'il fût possible d'introduire l'acide sans modifier le vide.

Pendant six mois j'ai fait des observations sur l'air et sur d'autres gaz; je trouvai enfin que la présence de l'acide diminuait le décroissement logarithmique. Je recommençai les observations.

Il est constaté par les expériences de MM. Wanklin et Robinson que, à une température élevée et dans des conditions qui permettent la diffusion, l'acide sulfurique se dissocie en acide sulfurique et en eau; il n'est pas improbable que, dans un vide élevé, une décomposition semblable puisse avoir lieu, qu'une des parties constituantes, ayant plus d'affinité que l'autre pour l'acide sulfurique, s'échappe dans l'appareil et modifie le décroissement logarithmique.

Viscosité de la vapeur de kérosoline. — La diminution rapide de la viscosité dans la précédente expérience,

après que l'on a obtenu une pression inférieure à 400^{mm}, est due probablement à ce fait, que la vapeur d'eau dans l'air est près de son point de liquéfaction. J'ai cru utile de vérifier cette hypothèse en employant une vapeur moins facilement condensable, que je pourrais introduire dans l'appareil sans y laisser entrer d'air; pour cela j'ai employé un hydrocarbure très volatil, nommé *kérosoline,* qui entre en ébullition un peu au-dessus de la température ordinaire. Cette vapeur a été introduite dans l'appareil vidé, l'éprouvette marquant $82^{m},5$. Après les précautions ordinaires pour éliminer l'air, on a effectué les observations ci-dessous.

Table VII.

Décroissements logarithmiques de la vapeur de kérosoline entre des pressions de $82^{mm},5$ *et* 8^{mm} *à* 15°C.

Pression.	Décroissement logarithmique.
$82^{mm},5$	0,0425
71,5	0,0416
64,0	0,0409
59,0	0,0407
54,0	0,0404
48,5	0,0400
43,0	0,0396
38,0	0,0394
32,5	0,0389
21,0	0,0381
17,5	0,0380
13,4	0,0382
10,0	0,0381
8,0	0,0379

Ces résultats sont représentés sur le diagramme A par la courbe intitulée *kérosoline en vapeur*. La diminution de la viscosité est plus rapide qu'avec aucun des

autres gaz expérimentés, à l'exception de la vapeur d'eau. Inversement la viscosité augmente beaucoup, quand la pression augmente de 8^{mm} à 82^{mm},5. On en a l'explication, quand on considère que la vapeur de kérosoline est très rapprochée de son point de liquéfaction et qu'alors elle est loin d'être un gaz parfait. La pente négative, aux abords de 10^{mm} de pression, pente déjà signalée pour les autres gaz, est très accentuée avec cette vapeur.

Discussion des résultats. — Pour discuter les résultats de la viscosité obtenus avec les gaz sur lesquels j'ai expérimenté, je donne les proportions que j'ai trouvées entre la viscosité de chaque gaz et celle de l'air, en les comparant avec celles obtenues par Graham, par Kundt et Warburg et par Maxwell.

	Graham.	Kundt et Warburg.	Maxwell.	Crookes.
Air	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Oxygène	1,1099	»	»	1,1185
Azote	0,9710	»	»	0,9715
Anhydride carbonique	0,8070	0,8060	0,8590	0,9208
Oxyde de carbone	0,9710	»	»	0,9715
Hydrogène	0,4855	0,4880	0,5156	0,4439

Les chiffres de Graham sont les résultats théoriques déduits de ses expériences sur la diffusion des gaz. Ce sont, dit-il (1), les chiffres dont les temps de diffusion des gaz approchent et entre lesquels ils ont leurs limites. Graham pense que « les temps de diffusion de l'oxygène, de l'azote, de l'oxyde de carbone et de l'air sont directement comme leurs densités, ou que des poids égaux de ces gaz passent dans le même temps. L'hydrogène, pour des volumes égaux, passe deux fois plus vite que l'azote; pour l'acide carbonique, le résultat semble, au premier abord,

(1) *Loc. cit.*, p. 178-179.

anormal. C'est que le temps de diffusion de ce gaz est inversement proportionnel à sa densité comparée à celle de l'oxygène. »

Il ne faut pas oublier que la pression de 760^{mm} n'est pas une des constantes de la nature, mais que c'est un élément tout à fait arbitraire choisi pour plus de facilité près du niveau de la mer. Sur les diagrammes A, B et C, j'ai pris cette pression comme point de départ, et j'ai donné les courbes de la viscosité pour des vides très variés; j'aurais pu aussi bien continuer les courbes en augmentant la pression au lieu de la diminuer.

Quoiqu'il ne soit pas prudent de se livrer à des spéculations quand on n'a pas de données, il est cependant des conclusions que l'on peut tirer de l'étude de ces courbes. De leur forme et de la direction suivant laquelle elles coupent la ligne de 760^{mm} de pression, il est permis de conclure la direction qu'elles prendraient dans le sens opposé, et nous pouvons supposer qu'un gaz qui devient parfaitement liquide deviendra visqueux plus vite qu'un gaz difficile à liquéfier par pression. Par exemple, l'hydrogène, qui est le gaz le moins facile à condenser, ne semble pas du tout devenir plus visqueux sous pression. L'oxygène et l'azote, qui sont seulement un peu moins difficiles à condenser que l'hydrogène, montrent une petite augmentation de viscosité. L'anhydride carbonique, qui devient liquide à une pression de 56^{atm} à 15° C., augmente de viscosité si rapidement qu'à cette pression le décroissement logarithmique serait environ 1,3, ce qui représente une résistance telle que l'on ne peut pas concevoir qu'un corps de la nature des gaz soit capable de l'exercer.

La vapeur de kérosoline devient liquide par pression plus facilement que l'anhydride carbonique. Sa courbe de viscosité sur le diagramme A montre une grande augmentation de viscosité pour une très petite augmentation de pression.

La loi de Maxwell a été émise comme la conséquence d'une théorie mathématique. Elle présuppose que le gaz est dans un état de perfection impossible à atteindre, quoique l'hydrogène s'en approche de très près. On peut dire qu'un gaz ordinaire est limité relativement à son état physique, d'un côté, par la condition sub-gazeuse ou liquide, d'un autre côté par la condition ultra-gazeuse. Un gaz passe dans le premier état, quand il est condensé par la pression ou par le froid; il passe dans le second quand il est très raréfié. Avant qu'un gaz passe à l'un ou à l'autre de ces états, le changement s'annonce par une perte partielle de la gazéité. Lorsque, sous l'influence de la pression ou du froid, les molécules sont forcées de se rapprocher l'une de l'autre, elles commencent à entrer dans la région d'attraction réciproque; et alors la quantité de pression ou de froid nécessaire pour produire une telle densité ou viscosité est moindre que la quantité théorique, à cause de l'attraction interne que les molécules exercent les unes sur les autres. Plus un gaz s'approche du point de liquéfaction, plus grande est l'attraction d'une molécule sur une autre, et la quantité de pression nécessaire pour produire une telle densité sera proportionnellement moindre que celle théoriquement reconnue nécessaire pour un gaz « parfait ». Cette tendance à l'état sub-gazeux ou liquide explique la divergence que l'on constate avec la loi de Maxwell dans le cas des gaz imparfaits, tels que l'anhydride carbonique, la vapeur d'eau et la kérosoline. A l'autre bout de l'échelle, nous trouvons une divergence plus grande avec la loi de Maxwell. Elle est due à ce fait que le gaz commence à acquérir des propriétés ultra-gazeuses.

L'état ultra-gazeux de la matière. — L'examen des courbes de la viscosité des gaz que je viens de donner, surtout de celle de la viscosité de l'hydrogène, confirmera, je crois, cette hypothèse que, dans un vide très élevé, un

gaz perd graduellement son caractère gazeux et passe à ce que j'ai osé nommer un *état ultra-gazeux*. Il est certain qu'il a perdu alors plusieurs des propriétés que l'on considère ordinairement comme les attributs essentiels des gaz.

Par exemple, la loi de Maxwell, selon laquelle la viscosité d'un gaz est indépendante de la pression, serait vraie jusqu'à une certaine limite, puis elle ne s'appliquerait plus.

Tous les gaz semblent obéir à la loi de Maxwell entre certaines limites de pression, et à d'autres pressions ils n'y obéissent plus. A l'état ultra-gazeux, le changement commence à un vide d'environ $0^m,5$; avec l'hydrogène, le changement se produit lentement; mais, avec les autres gaz que j'ai expérimentés, le changement est plus rapide.

Dans les gaz, des différences de pression sur les diverses parois d'un tube clos s'égalisent très rapidement, mais, à l'état ultra-gazeux, ces différences peuvent subsister pendant vingt minutes.

Dans un gaz, les corps électrisés ne retiennent pas leur électricité; mais dans un ultra-gaz deux feuilles d'or électrisées sont restées à l'état de répulsion absolument sous le même angle pendant treize mois [1].

Une autre propriété des gaz est de hâter le refroidissement des corps chauds qu'on y introduit; ils communiquent aux molécules du gaz un mouvement plus rapide et les repoussent ainsi vers les parois du tube.

Il n'y a pas grande différence dans la vitesse de refroidissement tant que nous opérons sur les vides que l'on peut obtenir avec les pompes ordinaires, parce que, s'il n'y a pas autant de molécules en contact avec le corps chaud, la distance moyenne de libre parcours est augmentée en

---

[1] *Proceedings of the Royal Society*, n° 193, 1879, p. 347.

même temps que le mouvement est porté plus loin. Le nombre de degrés nécessaire pour que la température passe du corps le plus chaud au corps le plus froid est diminué, mais la valeur de chaque degré est augmentée. Ainsi la différence de vitesse, avant et après le choc, peut neutraliser la diminution du nombre des molécules.

Ainsi, dans les gaz, la vitesse de refroidissement est peu affectée par le vide, la loi ayant de l'analogie avec celle qui gouverne la viscosité.

Dans un Mémoire que j'ai publié récemment je démontre que, si le vide est poussé assez loin pour que la distance moyenne de libre parcours soit comparable au diamètre de l'appareil, la vitesse de refroidissement diminue beaucoup. Les molécules étant amenées alors à l'état ultra-gazeux, une augmentation du vide a une grande action sur la vitesse de refroidissement. Le passage du vide de 20^{M} à 2^{M} agit d'une manière plus efficace que de 760^{mm} à 20^{M}.

J'ai déjà démontré que la gazéité est une propriété qui est une conséquence directe et nécessaire des collisions [1]. Un espace donné, rempli d'air à la pression ordinaire, contient des millions de millions de molécules se mouvant rapidement dans toutes les directions, chaque molécule se heurtant contre des millions d'autres molécules dans une seconde. Dans ce cas, la distance moyenne de libre parcours est très petite, si on la compare aux dimensions de l'appareil qui les contient, et l'on constate ces propriétés qui constituent l'état gazeux de la matière, propriétés qui sont le résultat de collisions rapides.

Tant que le nombre des collisions est presque infini, l'état gazeux subsiste. Mais, dans des vides tels que ceux que j'ai décrits, le libre parcours des molécules est si grand, que le nombre des chocs effectués dans un temps donné peut être négligé, si on le compare aux chocs man-

---

(1) *Proceedings of the Royal Society*, n° 205, 1880, p. 469.

qués, et que la molécule médiane peut obéir à ses lois sans être entravée. Quand la distance moyenne de libre parcours est comparable aux dimensions du tube, les propriétés qui constituent la gazéité sont réduites au minimum, et la matière est élevée à l'état ultra-gazeux.

Les propriétés de la matière, bien qu'existant à l'état gazeux, ne se montrent directement qu'à l'état ultragazeux; à l'état gazeux, elles ne se laissent percevoir que grâce aux effets de la viscosité, etc.

Les lois ordinaires des gaz sont le résultat d'une simplification des effets dus aux propriétés de la matière dans l'état ultra-gazeux; une telle simplification n'est possible que quand la distance moyenne de libre parcours est petite, comparée aux dimensions du tube. Pour simplifier, oublions qu'un gaz est composé de molécules, et admettons que c'est de la matière continue, dont les propriétés, telles que la pression, qui varie avec la densité, soient trouvées par expérience. Un gaz ne sera alors qu'une collection de molécules, considérée sous un point de vue simplifié. Quand nous étudions des phénomènes dans lesquels nous sommes obligés de considérer des molécules isolées, il ne faut pas parler de cet assemblage comme d'un gaz.

A propos de l'existence de la matière ultra-gazeuse dans des tubes électrisés, à vide élevé, on a objecté que les phénomènes de radiation et de phosphorescence que j'ai considérés comme un caractère de cette forme de matière peuvent être obtenus à des vides bien plus bas que celui qui donne l'effet maximum. Admettons, pour examiner l'objection, que l'état ultra-gazeux soit dans les meilleures conditions pour produire ces phénomènes, à un millionième d'atmosphère. Dans cette hypothèse, la distance moyenne de libre parcours sera $0^m,10$, distance suffisante pour aller d'une paroi du tube à l'autre. Mais beaucoup d'expérimentateurs ont démontré que l'on observe des

phénomènes de phosphorescence même avec des vides assez bas pour ne pas amener la matière à l'état ultra-gazeux. Cette circonstance ne m'a pas échappé.

Dans mon premier Mémoire [1] sur l'illumination des lignes de pression moléculaire et la trajectoire des molécules, j'ai déjà signalé ce fait, qu'un rayon moléculaire qui produit la phosphorescence verte peut être projeté à $0^{m},102$ du pôle négatif quand la pression est à 427^{M}. Dans ce cas, la distance moyenne de libre parcours des molécules est $0^{mm},23$, et il n'est pas étonnant qu'avec des étincelles plus fortes ce phénomène puisse se produire à des pressions plus hautes.

Il faut se souvenir que nous ne savons rien de la distance *absolue* de libre parcours ou de la vitesse *absolue* d'une molécule; elles peuvent varier, en quelque sorte, depuis zéro jusqu'à l'infini. Nous devons nous contenter de connaître la distance moyenne et la vitesse moyenne, et tout ce que ces expériences nous ont démontré, c'est que quelques molécules peuvent dépasser plus de cent fois la distance moyenne de libre parcours, et probablement aussi acquérir une augmentation correspondante de la vitesse moyenne avant d'être arrêtées par des collisions. Avec une étincelle faible, l'action phosphorogénique de ces quelques molécules est trop faible pour pouvoir être observée; mais, si l'on augmente la décharge, l'action des molécules peut acquérir assez d'intensité pour que leur présence soit visible. Il est probable aussi que la vitesse absolue des molécules augmente tellement, que la vitesse *moyenne* avec laquelle elles abandonnent le pôle négatif devient supérieure à la vitesse ordinaire des molécules de gaz ordinaire.

S'il en est ainsi, elles ne seront pas arrêtées facilement

---

[1] *Phil. Trans.*, Ire Partie, 1879 (*The Bakerian lecture*).

par les collisions, mais elles iront à une distance plus grande. Il ne résulte pas de cela qu'un gaz et l'ultra-gaz puissent exister en même temps dans un tube. Tout ce que nous pouvons en déduire, c'est que les deux états se succèdent d'une manière insensible, de manière qu'à un moment donné nous pouvons apercevoir en même temps les phénomènes produits par le gaz et par l'ultra-gaz. Le même fait se produit entre les liquides et les gaz, les solides et les liquides.

Les expériences de M. Tresca prouvent que le plomb et même le fer, à la température ordinaire, possèdent des propriétés qui appartiennent aux liquides; de son côté, M. Andrews a démontré que l'on peut faire passer les liquides et les gaz d'un état à l'autre, et qu'alors à un point intermédiaire la substance possède les propriétés de chacun de ces deux états.

CONFÉRENCE SUR LES PROCÉDÉS ÉLECTROMÉTALLURGIQUES;

Par M. Henri BOUILHET.

Exposition d'électricité, 11 octobre 1881.

Le 25 novembre 1841, il y a quarante ans aujourd'hui, l'illustre président de cette assemblée, M. Dumas, dans un Rapport mémorable sur les prix Montyon, annonçait à ses collègues de l'Académie des Sciences l'invention des procédés de dorure et d'argenture électrochimiques.

« Un art nouveau de la plus haute importance, disait-il, car il tend à rendre générales les jouissances du luxe le mieux raisonné, vient, sinon de naître en France, du moins d'y recevoir des développements inattendus.

» C'est l'art d'appliquer à volonté les métaux les plus résistants ou les plus beaux en couches minces comme celles d'un vernis, ou en couches plus épaisses, sur des objets façonnés avec d'autres métaux moins chers et plus tenaces que ceux-ci...

» Nous demanderons à l'Académie la permission de l'arrêter quelques moments sur un art qui aura pour effet presque certain de détruire tous les ateliers si dangereux de dorure au mercure, qui transportera jusque dans les plus humbles chaumières l'usage agréable et salubre de l'argenterie, qui permettra d'appliquer le vermeil à une foule d'objets d'un usage commun et par cela même provoquant une déperdition considérable des métaux précieux, viendra ranimer l'exploitation des mines d'argent, rehausser le prix avili de ce métal, et faire équilibre à l'excès de production qui à son égard se manifeste depuis longtemps d'une manière si frappante. »

Quelque brillante que fût la perspective que le savant académicien faisait luire aux yeux de ses collègues, quelque doré que fût l'avenir qu'il entrevoyait, il n'y avait certes pas d'exagération, et ce que vous voyez aujourd'hui vous montre qu'il n'avait fait, avec sa prescience des progrès scientifiques et industriels, que soulever un coin du voile qui cachait le spectacle que nous réservaient ces grandes assises de l'Électricité.

Ce fut M. Charles Christofle qui, devenu propriétaire des brevets anglais et français, eut l'honneur de réaliser ses promesses.

Aujourd'hui qu'il n'est plus là pour voir le résultat de ses efforts, permettez, à moi son neveu, de vous rappeler ce qu'il fallut de persévérance et d'énergie pour triompher des obstacles de toutes sortes qui entravaient sa route à l'origine, les luttes qu'il eut à soutenir, luttes pour faire adopter par le public la nouvelle industrie qu'il créait,

luttes, quand le succès fut venu, pour faire maintenir et consacrer ses droits.

L'Exposition internationale d'Électricité de 1881 est pour nous une occasion que nous croyons ne pas devoir laisser échapper de remercier les savants qui, l'ayant encouragé à ses débuts, soutenu et défendu dans ses luttes, plus heureux que lui, sont encore là pour assister à l'étonnant développement des industries électrochimiques et constater les services qu'elles ont rendus.

Pour vous en donner une idée, permettez-moi de mettre sous vos yeux quelques chiffres statistiques qui vous montreront l'importance d'une de ces industries : l'orfévrerie argentée par les procédés électrochimiques, la plus ancienne aujourd'hui des industries qui doivent à l'Électricité leur existence et leur prospérité.

Une seule usine à Paris, celle de MM. Christofle, dépose annuellement plus de 6000^{kg} d'argent, et, depuis 1842, date de sa fondation, elle n'a pas employé moins de 169000^{kg} d'argent déposés sur un nombre incalculable d'objets à l'épaisseur convenable et suffisante pour assurer à chacun d'eux une durée appropriée à l'usage auquel ils sont destinés.

L'épaisseur moyenne adoptée pour ces dépôts est celle qui correspond à 3^{gr} par décimètre carré ou 300^{gr} par mètre carré de surface. Vous voyez donc que la surface couverte d'argent par cette seule usine n'est pas moins de 563000^{m}, plus de 56 hectares!

Je ne vous donne là que le travail d'une seule usine; des documents certains que nous avons eu l'occasion de recueillir dans ces derniers temps nous font fixer à 25000^{kg} par an la quantité d'argent employé seulement à Paris en dépôts galvaniques.

Nous n'avons pas de relevés analogues qui nous permettent d'indiquer aussi exactement ce que les autres pays

consomment de métal précieux; mais si, nous reportant à leurs forces productives qui sont parfaitement connues, nous les comparons à la nôtre, il n'est pas téméraire de penser qu'en Europe et en Amérique, les pays producteurs transforment en objets argentés et par suite enlèvent à la circulation une quantité d'argent qui peut être évaluée à près de 125 000^{kg} par an, c'est-à-dire 25 millions de francs.

Vous voyez donc que les prédictions du savant académicien n'étaient pas exagérées, et que la découverte des procédés d'argenture et de dorure galvaniques était de celles qui, modifiant profondément les usages et les mœurs, ont eu leur part d'influence dans l'œuvre de la civilisation moderne.

Les ateliers de dorure au mercure ont depuis longtemps disparu, et le martyrologe de l'industrie est clos sur ce point. L'usage d'une argenterie agréable et salubre a non seulement pénétré dans la plus humble chaumière, mais elle a fait le tour du monde, et l'énorme déperdition des métaux précieux est entrée pour quelque chose dans l'obstacle apporté à l'avilissement du prix de l'argent, et tend de plus en plus à faire équilibre à l'excès de production.

Si, au point de vue économique, les procédés galvaniques ont eu une influence considérable, ils n'ont pas été non plus sans agir d'une manière efficace sur le développement artistique de certaines industries.

Ces procédés ont permis en effet d'exécuter des œuvres considérables qu'on n'aurait pas osé entreprendre s'il avait fallu les exécuter en argent massif; ils ont permis de faire appel aux sculpteurs du plus grand talent, aux ciseleurs les plus habiles, et de créer des œuvres en cuivre et en bronze qui, revêtues du précieux métal, ne le cèdent en rien aux œuvres les plus célèbres des orfèvres d'autrefois.

Mais ce n'est pas seulement en renouvelant les splendeurs des orfévreries passées, ce n'est pas seulement en exécutant à moins de frais les œuvres de la statuaire comme la galvanoplastie permet de le faire aujourd'hui, mais c'est aussi en donnant aux artistes des procédés nouveaux d'exécution et de décoration, que les procédés galvaniques ont rendu d'éminents services aux industries artistiques.

Pour vous en donner une idée et vous permettre d'apprécier leur valeur, je vais vous donner quelques renseignements techniques sur différents procédés qui, trouvés ou perfectionnés par MM. Christofle, sont depuis longtemps entrés dans la pratique de leur industrie.

L'or et l'argent déposés par la pile, tout en conservant leur couleur propre, n'ont pas cependant l'aspect que nous sommes habitués à voir dans les objets dont nous nous servons; ils sont mats ou brillants, suivant la nature des bains où ils ont été produits; mais ce mat et ce brillant ne pourraient être conservés si l'on n'avait eu le soin de les rendre durables par certaines opérations qu'on appelle la *mise en couleur* et le *brunissage*.

Les procédés qui servent à obtenir ces effets étaient employés avant l'invention des procédés électrochimiques, aussi n'est-ce pas d'eux que je veux vous parler, mais de ceux dans lesquels l'électricité joue un rôle important.

Tout le monde connaît ces bijoux d'un goût délicat que les artistes de l'époque de Louis XVI exécutaient en employant des alliages de différentes couleurs : or vert, or rouge, etc. Tout le monde a pu voir, dans ces dernières Expositions, les bronzes niellés et damasquinés, que les Japonais ont su rendre plus attrayants encore en y ajoutant le charme des patines de différentes couleurs et l'imprévu de leur tempérament artiste.

Eh bien! ces alliages, ces bronzes, ces ors jaune, vert et

rouge peuvent être obtenus galvaniquement et à moins de frais, il est facile de le comprendre, que s'ils avaient été rapportés à la main par les procédés de l'orfèvre avec l'habileté du ciseleur.

En mélangeant convenablement des solutions de cuivre et de zinc, de cuivre et d'étain, on dépose les alliages de ces métaux, c'est-à-dire le laiton et le bronze.

De même, en mélangeant des solutions de cuivre et d'or, ou bien encore des solutions d'argent et d'or, on obtient de l'or rouge, dé l'or rose, de l'or vert qui mettent à la disposition de l'électrochimiste une véritable palette de décorateur.

Les dépôts d'or vert dont vous voyez ici un spécimen sont obtenus dans un bain dont la composition n'est pas du tout en rapport avec la proportion des métaux contenus dans l'alliage qu'on dépose. Il serait même téméraire d'assigner une composition fixe avec laquelle on obtiendrait l'or vert avec certitude; mais on peut formuler quelques préceptes qui peuvent guider dans ce genre de travail.

Dans un bain d'or jaune fonctionnant bien et contenant 5^{gr} à 6^{gr} d'or par litre, on fait passer un courant électrique pendant plusieurs heures, en mettant au pôle positif une lame d'argent pur. Lorsque le métal qui se dépose au pôle négatif a pris la couleur verte que l'on veut obtenir, on arrête l'opération et on remplace l'anode en argent par un anode en or vert; le bain est fait et peut alors continuer à être employé avec succès. C'est dans ces bains que nous avons obtenu les effets que vous voyez ici.

L'or rouge s'obtient de la même manière, en introduisant dans un bain d'or ordinaire une lame de cuivre qu'on remplace par une lame d'or allié aussitôt que l'effet est obtenu.

Ceci est la méthode empirique; mais si l'on vient à re-

chercher par l'analyse dans quelle proportion on doit employer l'or et l'argent pour faire un bain, on est tout étonné de trouver que l'or et l'argent sont dissous dans la proportion inverse de l'alliage à déposer. Ainsi, l'or vert en lingot est composé de $\frac{2}{3}$ d'or et $\frac{1}{3}$ d'argent, et le bain électrochimique qui sert à le déposer contient $\frac{1}{3}$ d'or et $\frac{2}{3}$ d'argent.

Les bronzes déposés galvaniquement à la surface des objets à décorer sont obtenus de la même manière : ils peuvent être patinés de diverses couleurs ; et il est un fait curieux et digne de remarque, c'est que ces bronzes, comme le cuivre pur galvanique, sont susceptibles de plus de variétés de coloration que les bronzes fondus, et une fois patinés, leur couleur est durable et ne le cède en rien aux bronzes japonais, qui depuis quelques années ont eu tant de succès en Europe.

Ces colorations, qui sont très solides et très durables, ne sont que le résultat d'un dépôt superficiel. On peut aussi, au moyen de l'électricité, employer des dépôts plus épais et obtenir de véritables damasquinures ou incrustations de l'or et de l'argent dans le bronze, le fer et l'acier, ou bien l'incrustation du cuivre et du bronze dans un métal précieux.

Dans ces sortes de pièces dont vous voyez ici des spécimens, tout le travail est fait galvaniquement.

Voici l'une des méthodes que nous employons et qui a servi à exécuter plusieurs de ces pièces qui sont sous vos yeux :

Le dessin, qui sera plus tard en argent ou en or, est fait à la gouache sur la pièce à incruster. La gouache adhère facilement et permet à l'artiste de voir immédiatement l'effet qu'il veut obtenir.

Cela fait, on épargne, au moyen d'un vernis qui ne doit être attaqué ni dans les acides, ni dans les alcalis, toute la

partie de la pièce qui n'est pas couverte de blanc, et l'on porte dans un bain d'acide nitrique très faible, en mettant la pièce au pôle positif de la pile. Le sel de plomb, dont est composée la gouache, se dissout et le métal s'attaque. Lorsque l'on juge suffisante la profondeur de l'alvéole ainsi obtenue, on porte immédiatement la pièce, après l'avoir bien rincée, dans un bain d'argent ou d'or galvanique, à très faible densité, marchant à froid.

Le dépôt du métal précieux se produit et adhère parfaitement dans le creux qui se trouve décapé par l'action de l'eau-forte. Lorsque l'alvéole est plein, on arrête l'opération, on enlève le vernis et on soumet la pièce obtenue à un polissage à la main, qui fait disparaître l'excès du métal jusqu'à l'affleurement des surfaces.

Lorsque la pièce doit être répétée plusieurs fois, le moyen indiqué sert à exécuter le modèle, et l'on emploie alors les procédés de reproduction par la galvanoplastie pour obtenir la pièce toute faite, avec ses creux et ses reliefs, et on peut alors la décorer par incrustation.

La galvanoplastie est aussi une industrie qui a été largement suivie et pratiquée dans les ateliers de MM. Christofle, et au moyen de laquelle ils ont produit des œuvres d'une grande importance.

Tout le monde sait que les métaux ne peuvent être déposés galvaniquement que sur des surfaces conductrices de l'électricité; à l'origine, les moules qui servaient au dépôt galvanique étaient faits en métal, et l'on se bornait à la reproduction de la gravure et des médailles ou des bas-reliefs de dépouille facile.

Ce n'est que lorsque les propriétés de la plombagine ont été connues que la galvanoplastie a pu aborder la reproduction des œuvres de la statuaire en employant des moules non conducteurs, c'est-à-dire en plâtre ou en gélatine; mais elle n'a été réellement industrielle que lorsque

la gutta-percha a été introduite en Europe, et qu'il a été possible d'obtenir des moules de toute dimension, solides, parfaits et inaltérables dans les bains alcalins ou acides.

Cependant elle n'était employée encore que pour la reproduction de bas-reliefs, et lorsqu'on voulait faire des objets ronde-bosse, vase, buste ou statue, on était obligé de recourir à des artifices de fabrication pour les produire.

Il fallait opérer sur une série d'épreuves en bas-relief que l'on réunissait ensuite par la soudure, de manière à former le vase, le buste ou la statue.

On avait bien essayé de produire des objets ronde-bosse directement dans un bain de cuivre, en réunissant les deux moitiés du moule et en mettant à l'intérieur une sorte de silhouette grossière en cuivre découpé qui, servant d'anode, facilitait le dépôt du métal en conduisant l'électricité et en se dissolvant. Mais ce procédé portait en lui-même le germe de son insuccès, car, au bout de quelques jours, le cuivre se coupait par sa dissolution, interrompait le courant et finissait par arrêter l'opération avant son terme.

Ces moyens n'eurent donc qu'un succès restreint et furent mis de côté lorsque M. Lenoir, l'inventeur de la machine à gaz, eut, en 1858, l'heureuse idée de substituer à l'anode soluble un anode insoluble en fil de platine qui, n'étant point attaqué par le transport de l'oxygène et de l'acide sulfurique au pôle positif, maintenait intacte l'énergie du courant galvanique.

Voici comment il opérait :

Il construisait, à grand renfort de dextérité et de patience, une carcasse en fil de platine, qui épousait les formes les plus variées de la pièce qu'il voulait reproduire. C'était une sorte de squelette qu'il formait ainsi. Les fils

extrêmes étaient réunis ensemble et passaient par un petit tube de verre, de manière à être isolés du moule en gutta. Dans ce procédé il fallait, et il faut encore dans celui que nous allons indiquer, avoir soin de laisser un orifice à la partie supérieure, afin de faire échapper le gaz oxygène qui se dégage autour du fil de platine, et un autre à la partie inférieure, afin de permettre le renouvellement du liquide qui, sans cela, serait bien vite épuisé. Le moule fermé et ainsi disposé était placé au pôle négatif de la pile dans un appareil composé, et les fils de platine mis en rapport avec le pôle positif.

Malgré tout le mérite du perfectionnement, ceux qui essayèrent de le mettre en pratique les premiers ne réussirent pas à tirer tout le parti dont il pouvait être susceptible, et on le comprend aisément quand on songe que, pour faire un buste de cette grandeur, la carcasse de platine absorbe 120^{gr} à 140^{gr} de métal, et que l'opération dure vingt à vingt-cinq jours, c'est-à-dire que, pour produire un poids de 1^{kg} de cuivre, il faut immobiliser 120^{fr} à 140^{fr} pendant près d'un mois.

Qu'eût-ce été s'il avait fallu faire une statue de grandeur naturelle?

La question en était restée là, lorsque ce procédé devint la propriété de MM. Christofle.

Pendant quelque temps ils le mirent en pratique, mais avec le regret de ne pouvoir tirer tout le parti dont l'idée de M. Lenoir leur semblait susceptible.

A cette époque, M. Gaston Planté était attaché à leur usine comme chimiste électricien.

Des recherches entreprises par lui, sur les courants secondaires, l'avaient amené à construire une pile, dite de polarisation, dans laquelle le plomb était substitué au platine, et lui avait permis de réaliser des effets secondaires d'une grande intensité.

Il nous donna l'idée de substituer le plomb au platine, et, grâce à son concours et à celui de notre ingénieur, nous fûmes mis en possession d'un procédé qui permettait à la galvanoplastie de reproduire en ronde-bosse les statues les plus délicates et les plus fouillées.

Nous avons trouvé dans cette substitution tous les avantages que nous avions avec le platine, sans aucun de ses inconvénients : la modicité du prix, la malléabilité du métal, qui permet de lui faire prendre toutes les formes voulues, et l'inaltérabilité dans les bains.

On comprend, en effet, combien il est facile de faire avec ce métal les noyaux qui, percés de trous, de manière à permettre la circulation du liquide, sont placés dans l'intérieur du moule et maintenus à distances égales et régulières par des supports isolés. Cette méthode donne une très grande régularité dans le dépôt, car chaque point de l'épreuve est toujours à une distance constante du noyau conducteur. Les lames de plomb sont réunies au pôle positif de la même manière que le fil de platine dans le procédé Lenoir. Le plomb se couvre d'une légère couche d'oxyde et devient le siège d'un dégagement de gaz oxygène et ne s'attaque plus.

Il est curieux de se rendre compte du travail qui se fait dans l'intérieur du moule ; voici une sphère déposée par ce procédé, qui pèse 1700^{gr} ; sa capacité est de $1^{lit},5$ environ ; en supposant que le bain de sulfate de cuivre contînt 60^{gr} de cuivre par litre, il a fallu que le liquide se soit renouvelé complètement vingt fois pour fournir la quantité de métal nécessaire au dépôt ; c'est grâce au mouvement produit par le dégagement du gaz par la partie supérieure que ce renouvellement a lieu avec une très grande régularité ; sans lui, il était impossible.

Vous pouvez voir ici dans la nef, à l'exposition de MM. Christofle et dans le vestibule d'entrée, de grandes

figures et des statues monumentales qui montrent toute la perfection du procédé et le parti que les artistes peuvent en tirer pour l'exécution de leurs œuvres.

Je ne saurais quitter ce sujet, puisque l'occasion s'en présente, sans défendre la galvanoplastie contre un reproche auquel elle n'a pas encore eu le temps de répondre victorieusement.

Une œuvre galvanoplastique est-elle durable ?

Née d'hier, elle n'a pas, comme le bronze, vingt siècles derrière elle, pour dire que ses œuvres peuvent défier les injures du temps.

On ne peut donc qu'examiner avec soin le métal produit, étudier son mode de formation et conclure par induction de sa durée.

Le cuivre galvanoplastique est chimiquement pur. Sa pureté offre plus de sécurité que les alliages, et il suffit de visiter nos musées pour voir que les objets en cuivre rouge sont arrivés à nous dans un état de conservation plus grand que les objets similaires de bronze.

Il est d'une grande homogénéité, ainsi que le prouve sa densité élevée ; il n'est pas hors de propos de rappeler que M. Jacobi, le savant académicien de Saint-Pétersbourg, à qui revient l'honneur de la découverte de la galvanoplastie, a étudié le dépôt galvanoplastique d'une grande figure de 9^{m} de hauteur, exécutée par MM. Christofle, et a trouvé que sa densité était de 8,86, c'est-à-dire sensiblement égale à celle du cuivre laminé et supérieure à celle du cuivre fondu.

Il est résistant ; les expériences constatées par M. Bareswil et consignées dans un Rapport à la Société d'encouragement, le 16 mai 1866, prouvent que, soumis à la même pression, le cuivre galvanique résistait à 20^{atm}, tandis que le bronze fondu se rompait sous une pression de 12^{atm}.

Donc pureté, homogénéité, résistance sont, si je ne me trompe, les meilleurs facteurs d'un produit qui peut s'appeler la *durée*.

Le dépôt galvanoplastique de cuivre n'est pas le seul qui ait été perfectionné dans l'usine de MM. Christofle.

L'Exposition de cette année nous montre divers essais très intéressants de galvanoplastie de nickel, qui indiquent tout le parti qu'on en peut tirer.

Ainsi, l'aciérage des planches gravées peut être remplacé par le nickelage, non pas le nickelage en surface, qui aurait l'inconvénient, comme l'aciérage, d'oblitérer légèrement les tailles de la gravure, mais la reproduction directe en galvanoplastie de nickel rendue plus épaisse par le doublage en cuivre galvanique de la planche.

Les clichés que je vous présente ici sont obtenus par un moulage en gutta, sur lequel on a déposé une couche légère de nickel, épaissie par un dépôt de cuivre, et montés comme le sont les clichés galvanoplastiques en cuivre ordinaire.

La planche gravée est obtenue en déposant directement sur le relief de la planche mère une couche de nickel qui, n'adhérant pas, peut, après avoir été renforcée par un dépôt suffisant de cuivre, être détachée et présenter une véritable planche gravée à surface durcie par le dépôt de nickel.

La galvanoplastie du nickel et le nickelage sont obtenus dans des bains ammoniacaux, sur la composition desquels on a beaucoup discuté.

A vrai dire, ils sont semblables à ceux qui avaient été brevetés dès 1842 par MM. de Ruolz, et indiqués par M. Becquerel père; mais lorsque, en 1868, M. Adams prit un brevet en Amérique pour le nickelage, il sembla attribuer la réussite des solutions qu'il brevetait à l'absence complète d'alcalis fixes dans les bains, et, d'après lui, le

dépôt de nickel ne pouvait être obtenu si le bain ammoniacal contenait la moindre trace de potasse ou bien de soude.

C'est là une erreur complète, car nous avons pu obtenir de très bons dépôts dans des bains ammoniacaux contenant des sels de potasse ou de soude; M. Adams avait passé à côté de la véritable raison qui est celle-ci :

Le dépôt de nickel n'est beau et résistant que s'il est déposé dans un bain neutre ou presque neutre.

Dès que l'ammoniaque est à l'état libre dans un bain ammoniacal, le dépôt devient grisâtre et cassant.

Si l'on évite son dégagement, le dépôt reste brillant et homogène.

La présence de la soude et de la potasse libres produit le même effet, mais, à l'état de sel neutre, ils sont sans influence sur le dépôt.

Quoi qu'il en soit, le meilleur bain pour opérer le dépôt de nickel dans des conditions convenables est un bain neutre de sulfate double ammoniacal, et la meilleure méthode pour opérer, c'est de ne travailler que le papier de tournesol à la main, afin de s'assurer constamment de la neutralité du bain.

Si le dépôt du nickel n'a repris faveur qu'en ces dernières années, ce n'est pas parce qu'on a trouvé des solutions meilleures et nouvelles, mais c'est parce que l'industrie a été mise en possession d'une source électrique meilleure, plus constante et infiniment plus économique que celle qui avait été fournie jusqu'alors par la pile.

Nous voulons parler des machines Gramme, qui ont été la cause d'une véritable révolution industrielle, et qui, dans les usines de dépôts électrochimiques, ont rendu des services inappréciables.

Nous avons quelque autorité pour en parler, car c'est dans l'usine de MM. Christofle que, pour la première

fois, M. Gramme a tenté une application industrielle.

Bien avant l'invention de M. Gramme, dès 1854, MM. Christofle avaient essayé de substituer aux piles qu'ils employaient les machines magnéto-électriques.

Ils avaient essayé les machines de la Compagnie de l'Alliance, mais sans succès appréciable. L'inconvénient que présentait le mode de réception de courants alternativement de sens contraire, et leur prix élevé à cette époque, 12000^{fr} pour une machine produisant un travail que M. Gramme devait effectuer plus tard avec une machine de 2000^{fr}, étaient de nature à faire réfléchir.

Plus tard la machine de Wilde avait été mise en pratique, mais sa construction vicieuse et son échauffement, qui rendait son action intermittente, ne permirent pas à MM. Christofle d'abandonner complètement les piles galvaniques.

En 1871, mis en rapport avec M. Gramme et séduits par le principe de construction de sa machine à courants continus et de même sens, ils lui posèrent les conditions du problème à résoudre pour l'installation de leur force électrique :

Construire une machine déposant 600^{gr} d'argent à l'heure, sur une surface donnée, dans quatre bains montés en dérivation, et marchant avec une vitesse de 300 tours par minute.

C'est ici pour nous l'occasion de rendre hommage à l'inventeur.

Les études étaient tellement avancées, les calculs si sûrs et si précis, qu'au bout de trois mois il nous apportait une machine construite dans les conditions de résistance indiquée par nous, et, dès les premières expériences, nous déposions 600^{gr} d'argent à l'heure dans les quatre bains, avec une vitesse de 300 tours à la minute.

Le service rendu par cette machine à l'industrie électrochimique a été considérable.

L'économie apportée à la production des courants galvaniques a été si grande qu'elle a permis des applications auxquelles le prix élevé de la pile et son entretien coûteux avaient fait renoncer ou n'avaient pas permis de songer.

Le dépôt galvanique du fer, du nickel, de l'étain, et l'affinage électrométallurgique du cuivre et des métaux précieux en sont la preuve.

Pour vous montrer l'importance de la révolution industrielle accomplie par la machine Gramme, nous vous apportons des chiffres intéressants, des prix de revient absolument certains, car ils sont basés sur une production considérable et les calculs sont faits sur une moyenne de cinq années de travail manufacturier.

Avec la pile, le kilogramme d'argent coûtait $3^{fr},87$ de frais d'électricité.

Avec la machine Gramme, en comptant la valeur de la force motrice, l'intérêt du capital et l'amortissement du matériel, le prix de dépôt de l'argent est réduit à $0^{fr},94$ le kilogramme.

Cette économie paraît insignifiante lorsqu'elle s'applique à un métal précieux, comme l'argent ou l'or, dont la valeur intrinsèque est considérable, mais elle est importante lorsqu'il s'agit du dépôt électrochimique d'un métal usuel et à bas prix, comme le fer, le cuivre, l'étain ou le nickel.

Le succès de la machine Gramme a été si considérable qu'aujourd'hui la société qui l'exploite n'a pas livré moins de cinq cents machines aux usines électrométallurgiques.

Si nous avons saisi l'occasion qui nous était offerte de parler ici de la machine Gramme, et à ce point de vue très

spécial, c'est qu'au moment où l'Exposition d'Électricité montre les merveilles qu'elle a enfantées, les progrès dont elle a été le point de départ, et le brillant avenir qui attend les industries électriques qui l'emploient, il nous a semblé qu'il était bon de rappeler la part, quelque modeste qu'elle fût, que MM. Christofle avaient prise à la réalisation industrielle de l'invention de M. Gramme.

DISCOURS DU PROFESSEUR PASTEUR AU CONGRÈS MÉDICAL INTERNATIONAL.

Je n'avais pas l'intention de prendre la parole dans cet admirable Congrès qui réunit les sommités médicales du monde entier, et dont l'éclatant succès fait tant d'honneur à son principal organisateur, M. William Mac Cormac.

La bienveillance de notre vénéré président, Sir James Paget, en a décidé autrement. Comment résister en effet à la parole sympathique de cet homme si éminent? Sa personne a comme un rayonnement de bonté émanant d'une flamme intérieure qu'il sait traduire, quand il le veut, avec toute la puissance des grands orateurs anglais.

Je suis venu à Londres pour deux motifs : pour m'instruire, profiter de vos savantes discussions et aussi pour constater la place que tient aujourd'hui en médecine et en chirurgie la théorie des germes. Certes, je retournerai à Paris bien satisfait. Dans ces huit jours, j'ai beaucoup appris; j'emporte l'idée réfléchie que le peuple anglais est un grand peuple et, quant à l'influence de la doctrine nouvelle, ce n'est pas seulement sa marche en avant qui m'a frappé, mais son triomphe. Je méconnaîtrais vos sentiments jusqu'à l'ingratitude, je ferais acte de fausse mo-

destie, si je ne donnais à l'accueil que j'ai reçu parmi vous et dans la société anglaise la signification d'un hommage rendu à mes travaux de ces vingt-cinq dernières années sur la nature des ferments, sur leur vie et leur nutrition, sur leur préparation à l'état de pureté par ensemencement dans divers milieux, même — ne l'oubliez pas — dans des milieux artificiels et de composition minérale, travaux d'où sont sortis les principes et les méthodes de la microbie, si vous me permettez cette expression. Par votre accueil chaleureux, vous avez ravivé en moi le vif sentiment de satisfaction que j'ai éprouvé lorsque votre grand chirurgien Lister a déclaré que ma publication de 1857 sur la fermentation lactique avait été pour lui le début de ses réflexions sur sa précieuse méthode chirurgicale; vous avez ravivé la joie que j'ai éprouvée lorsque notre éminent médecin, le Dr Davaine, a déclaré que ses travaux sur le charbon avaient été inspirés par mes études de 1861 sur la fermentation butyrique et le vibrion qui la caractérise.

Je suis heureux de pouvoir vous remercier en vous faisant connaître un nouveau progrès de la microbie, appliqué à l'art de prévenir les maladies transmissibles, ces maladies qui, pour une grande part, constituent la pathologie dans ses conséquences les plus terribles pour l'homme et les animaux domestiques. Ma communication a pour objet la vaccination dans le choléra des poules et dans le charbon et l'exposé de la méthode qui a permis de l'obtenir, méthode générale dont la fécondité m'inspire une confiance sans limite.

Avant de traiter la question de la vaccine du charbon, qui est la plus importante, laissez-moi vous rappeler les résultats de mon travail sur le vaccin du choléra des poules. C'est par ce travail que se sont introduits dans la science des principes très nouveaux et très féconds sur les virus ou les contages des maladies transmissibles. Plusieurs fois, dans ce

que je vais dire, j'emploierai le mot de *culture d'un virus*, comme je disais autrefois dans mes études sur les ferments, *la culture du ferment lactique*, *la culture du vibrion butyrique*, *la culture du mycoderme du vinaigre*, etc. Je suppose donc qu'une poule vienne de mourir du choléra des poules et que, trempant l'extrémité d'une baguette de verre très effilée dans le sang de la poule avec les précautions d'usage, sur lesquelles je n'ai pas à insister, on touche ensuite, avec cette pointe souillée, du bouillon de poule très limpide, préalablement stérilisé par une température de 115° C. environ, et dans des conditions où ni l'air extérieur, ni les vases dont on se sert, ne puissent apporter de germes extérieurs, de ces germes qui sont en suspension dans l'air ou à la surface de tous les objets. Les heures suivantes, si le petit vase de culture est mis à une température de 25° à 35°, par exemple, vous le voyez se troubler et se remplir d'un petit microbe en forme de 8 de chiffre, mais si petit que souvent, à un fort grossissement, il apparaît sous forme de points. Dans ce vase, reprenez une gouttelette aussi petite que vous le voudrez, ce que peut en emporter seulement la pointe d'une baguette de verre aussi effilée qu'une aiguille, et touchez avec cette pointe une nouvelle quantité de bouillon de poule stérilisé placé dans un second vase, le même phénomène se produira; vous pouvez passer de la même façon à un troisième vase de culture, d'un troisième à un quatrième, et ainsi de suite, à une centième, à une millième culture. Toujours en quelques heures le liquide de culture se troublera et se remplira du même petit organisme. Dans toutes ces cultures, après deux ou trois jours d'exposition à 30° environ, le trouble du liquide disparaît pour faire place à un dépôt au fond du vase; c'est que le développement du petit organisme a cessé; en d'autres termes, tous les petits points qui troublaient le liquide se sont rassemblés au fond du vase, et les choses resteront dans

cet état plus ou moins longtemps, pendant des mois, si on le veut, sans qu'il puisse y avoir une altération sensible pour l'œil du liquide et de son dépôt, parce que, je le répète, nous nous plaçons dans des conditions où l'air extérieur ne peut apporter de germes d'impureté. Un petit tampon de coton tamise l'air qui entre ou sort du vase par les changements de température extérieure.

Prenons une de nos cultures successives, la centième ou la millième par exemple, et comparons-la, pour sa virulence, avec le sang même de notre poule morte du choléra ; en d'autres termes, inoculons sous la peau de dix poules, par exemple, à chacune séparément, une petite gouttelette de sang infectieux, et à dix autres poules une gouttelette du liquide préalablement agité, afin de mettre le dépôt du fond du vase en suspension ; inoculons, dis-je, une gouttelette de ce liquide à dix autres poules. Chose remarquable, les dix dernières poules mourront aussi vite et avec les mêmes symptômes que les dix premières. Le sang de toutes après la mort renfermera notre petit microbe infectieux. Cette égalité, pour ainsi dire, dans la virulence et de la culture et du sang, tient à une circonstance vraiment futile en apparence. J'ai fait les cent cultures (du moins j'ai supposé implicitement qu'on agissait ainsi), sans laisser d'intervalle considérable entre deux ensemencements ; eh bien, voilà, si j'ose ainsi parler, la cause de l'égalité dans la virulence. En effet, répétons exactement nos cultures successivement avec cette seule différence qu'on passera d'une culture à celle qui la suit, de la centième à la cent-unième par exemple, après un intervalle de temps de 15 jours, de 1 mois, de 2 mois, de 3 mois.... de 8 mois.... de 10 mois. Si nous comparons cette fois la virulence des cultures successives, tout sera changé ; c'est-à-dire qu'il sera facile de reconnaître, par des inoculations à des séries

de dix poules, que la virulence d'une culture diffère de celle du sang et de celle de la culture précédente, quand il y a un assez long intervalle entre la mise en train d'une culture à l'aide du microbe de la culture qui précède. Bien plus, on reconnaît par ce mode d'observation qu'on peut préparer ainsi des cultures de virulences variées. Telle virulence tuera huit poules seulement sur dix, telle autre cinq sur dix, telle autre une sur dix, telle autre même ne tuera plus du tout, quoique le microbe puisse encore être cultivé. Enfin, chose non moins curieuse, si vous prenez chacune de ces cultures de virulence atténuée pour point de départ de cultures successives et sans intervalle sensible dans les mises en train des cultures, toute la série de ces cultures reproduira la virulence atténuée de celle qui a servi de point de départ. De même la virulence nulle reproduit la virulence nulle.

Comment donc se traduisent sur les poules les effets de ces virulences atténuées? Ils se traduisent par un désordre local, par une altération morbide plus ou moins profonde du muscle, si c'est dans un muscle qu'on a inoculé le virus, muscle rempli du microbe, qu'on reconnaît aisément parce que les microbes atténués ont à très peu près le volume, la forme, l'aspect du microbe le plus virulent. Mais pourquoi la mort n'arrive-t-elle pas à la suite du désordre local? Pour le moment, répondons par le fait. Le fait, le voici : le désordre local s'arrête de lui-même, plus ou moins promptement; le microbe se résorbe sur place, se digère, si l'on peut ainsi dire; et, peu à peu, le muscle se refait. Alors toute maladie a disparu. Quand on inocule le microbe à virulence nulle, il n'y a pas même de désordre local; la *natura medicatrix* l'emporte tout de suite, et certes on voit bien ici l'influence de cette résistance de la vie, puisque ce microbe à virulence nulle se multiplie, au contraire, dans le vase de culture. Allons

plus loin : nous touchons à la vaccine. Lorsque les poules ont été suffisamment rendues malades par ces virus atténués, que la résistance vitale a arrêtés dans leur développement, si vous venez à leur inoculer les virus virulents, de deux choses l'une, elles n'éprouvent aucun effet, ou elles en éprouvent un passager. Bref, elles ne meurent plus par le virus mortel; et, pour un temps assez long, qui, chez certaines d'entre elles, peut dépasser une année, le choléra des poules ne peut plus les atteindre, surtout par les occasions de contage qu'elles trouvent dans les basses-cours.

Mais, à ce point vif de notre manipulation, c'est-à-dire dans cet intervalle de temps placé volontairement entre deux cultures et qui fait l'atténuation et les vaccins, que se passe-t-il donc? Je vais vous montrer que, dans cet intervalle, l'agent qui intervient, c'est l'oxygène de l'air. Rien de plus facile que de le prouver. Pratiquons, en effet, la culture dans un tube contenant très peu d'air (car notre microbe est aérobie), puis fermons ce tube à la lampe d'émailleur. Le microbe, en se développant, prendra promptement tout l'oxygène du tube et du liquide; alors le microbe se trouvera tout à fait à l'abri du contact de l'oxygène. Dans ce cas, on ne constate pas que le microbe s'atténue sensiblement, même après un très long intervalle de temps.

Voilà donc que l'oxygène de l'air se présente à nous comme un modificateur possible de la virulence dù microbe du choléra des poules, c'est-à-dire comme un modificateur de la facilité plus ou moins grande de son développement dans le corps des animaux. Ne se pourrait-il pas que nous fussions ici en présence d'une loi générale applicable à tous les virus? Quel bienfait pourrait en résulter!

Nous pourrions espérer de découvrir ainsi les vaccins

de toutes les maladies virulentes. Quoi de plus naturel que de commencer notre étude par la recherche du vaccin du charbon, de ce que vous appelez en Angleterre la « splenic fever », en Russie la « peste de Sibérie », en Allemagne le « Milzbrand ». Dans cette nouvelle étude, j'ai eu pour collaborateurs deux jeunes savants dévoués, MM. Chamberland et Roux.

Dès l'abord, nous allions nous heurter à une difficulté. Parmi les organismes inférieurs, tous ne se résolvent pas dans ces corpuscules-germes que j'ai signalés le premier autrefois comme une des formes de leur génération possible. C'était dans le groupe des vibrions dont on est disposé à faire aujourd'hui un genre de « bacillus ». Il faut lire à ce sujet mon Ouvrage sur la maladie des vers à soie, publié en 1870.

C'est ce même mode de génération par corpuscules brillants ou sporules (petites graines) que le Dr Koch a retrouvé dans le parasite charbonneux. Beaucoup de microbes infectieux ne se résolvent pas dans leurs cultures en de pareils corpuscules-germes. Telle est également la levure de bière que nous ne voyons se développer à l'ordinaire, dans toutes les brasseries, par exemple, que par une sorte de scissiparité. Une cellule en fait deux ou plusieurs qui se mettent en chapelets; les cellules se détachent et le travail recommence. Dans ces cellules, on ne voit pas apparaître à l'ordinaire de véritables germes. Ainsi se comporte le microbe du choléra des poules et beaucoup d'autres microbes. Cela est si vrai que les cultures de ce microbe, quoiqu'elles puissent durer pendant de longs mois sans perdre leur faculté de cultivation nouvelle, finissent toujours par périr comme périt également à la longue la levure de bière qui a épuisé tous ses aliments.

Le microbe charbonneux, dans ses cultures artificielles, se comporte tout autrement. Dans le sang de ces animaux,

comme dans les cultures, il est en filaments translucides plus ou moins segmentés. Ce sang ou ces cultures, exposés au libre contact de l'air, au lieu de continuer suivant ce premier mode de génération, laissent voir déjà, après vingt-quatre ou quarante-huit heures, des corpuscules-germes distribués en séries plus ou moins régulières dans la longueur des filaments. Tout autour de ces corpuscules, la matière se résorbe comme je l'ai figuré autrefois dans une des planches de mon Ouvrage sur la maladie des vers à soie. Peu à peu, toute liaison entre eux disparaît, et leur ensemble ne forme bientôt plus qu'une poussière de germes. Or, si vous faites germer ces corpuscules, la nouvelle culture reproduit la virulence propre à la forme filamenteuse qui a fourni ces corpuscules, et ce dernier résultat s'observe même après une très longue durée de l'exposition de ces germes au contact de l'air. Récemment, nous en avons trouvé dans les fosses où l'on avait enfoui des animaux charbonneux depuis douze années déjà, et leur culture était aussi virulente que celle du sang d'un animal qui vient de mourir. Combien je regrette ici d'être obligé d'abréger! Que j'aurais eu de plaisir à vous démontrer que les germes charbonneux de la terre des fosses sont ramenés à la surface du sol par les vers de terre, et que dans ce fait si curieux se trouve toute l'étiologie de la maladie, parce que, en broutant l'herbe, les animaux avalent les germes en même temps que la terre qui souille toujours le pied des plantes!

La formation des germes dans les cultures et la résistance de ces germes, voilà la grande difficulté qui se présentait pour tenter l'application de notre méthode d'atténuation par l'oxygène de l'air aux microbes charbonneux. La virulence se fixant très vite, souvent déjà après vingt-quatre heures dans un germe charbonneux qui échappe à l'action de l'air, il était impossible de songer à découvrir le

vaccin du charbon dans les conditions qui avaient donné ceux du choléra des poules. Pour autant, fallait-il se décourager? Non, sans doute. Et, en effet, si vous voulez bien y prendre garde, entre le mode de génération du microbe charbonneux par scission et celui du choléra des poules, il n'y a pas au fond de différence; de telle sorte qu'on pouvait espérer tourner la difficulté qui nous arrête, en s'efforçant d'empêcher le microbe charbonneux de produire des corpuscules-germes, et de le maintenir dans ces conditions, au contact de l'oxygène, pendant des jours, des semaines et des mois. L'expérience heureusement a réussi. Dans le bouillon neutre de poule, le microbe charbonneux ne se cultive plus à 45°; sa culture y est facile au contraire vers 42°-43°, mais, dans ces conditions, le microbe ne donne pas de spores. En conséquence, on peut maintenir au contact de l'air pur, entre 42° et 43°, une culture mycélienne de bactéridies entièrement privée de germes. Alors apparaissent les très remarquables résultats suivants : en un mois, en six semaines, la culture meurt, c'est-à-dire que, si on l'ensemence dans du bouillon récent, la stérilité de celui-ci est complète. Les jours précédents, la vie existe dans le vase exposé à l'air et à la chaleur. Vient-on à étudier la virulence de la culture après deux jours, quatre jours, six jours, huit jours, etc., on constate que longtemps déjà avant la mort de la culture le microbe a perdu toute virulence, quoiqu'il soit encore cultivable. Avant cette époque, on constate que la culture représente une série de virulences atténuées; tout est pareil à ce qui se passe pour le microbe du choléra des poules. En outre, chacun de ces états de virulence atténuée peut être reproduit par la culture. Enfin, comme le charbon ne récidive pas, chacun de nos microbes charbonneux atténués constitue pour le microbe supérieur un vaccin, c'est-à-dire un virus propre à donner une maladie plus bénigne.

Voilà trouvée une méthode de préparation de vaccins du charbon. Vous allez voir tout à l'heure l'importance pratique de ce résultat; mais en ce moment, ce qui nous intéresse particulièrement, c'est de bien remarquer que nous avons ici la preuve que nous sommes en possession d'une méthode générale de préparation des virus-vaccins reposant sur l'action de l'oxygène de l'air, c'est-à-dire d'une force cosmique qui est partout répandue à la surface du globe.

Je regrette de n'avoir pas le temps de vous montrer que tous ces virus atténués, même les plus faibles, peuvent très facilement, par un artifice physiologique, recouvrer leur virulence maximum primitive, ce qui, mieux compris, rendra compte un jour des exacerbations comme des chutes des grandes épidémies et de l'apparition de celle qu'on croit à tort spontanées.

La méthode que je viens de vous exposer pour obtenir des vaccins du charbon était à peine connue qu'elle passait dans la grande pratique pour prévenir l'affection charbonneuse. La France perd chaque année pour une valeur de plus de 20 millions d'animaux frappés du charbon, plus de 30 millions, m'a dit une des personnes autorisées de notre Ministère de l'Agriculture; mais des statistiques exactes font encore défaut. On me demanda de mettre à l'épreuve les résultats qui précèdent par une grande expérience publique, à Pouilly-le-Fort, près de Melun.

Je la résume en quelques mots : 50 moutons furent mis à ma disposition ; nous en vaccinâmes 25, les 25 autres ne subirent aucun traitement. Quinze jours après environ, les 50 moutons furent inoculés par le microbe charbonneux le plus virulent. Les 25 vaccinés résistèrent; les 25 non vaccinés moururent, tous charbonneux, en cinquante heures. Depuis lors, dans mon laboratoire, on ne peut plus

suffire à préparer assez de vaccin pour les demandes des fermiers. En quinze jours, nous avons vacciné dans les départements voisins de Paris près de 20000 moutons et un grand nombre de bœufs, de vaches et de chevaux. Cette expérience a été renouvelée le mois dernier à la ferme de Lambert, près de Chartres : elle mérite une mention particulière. L'inoculation très virulente pratiquée à Pouilly-le-Fort pour éprouver l'immunité vaccinale avait été faite à l'aide de germes charbonneux déposés au fond d'une culture conservée dans mon laboratoire depuis plus de quatre années (elle était du 21 mars 1877). Certes, sa virulence n'était pas douteuse puisque, en cinquante heures, elle avait tué 25 moutons sur 25. Néanmoins, une commission de médecins, chirurgiens et vétérinaires de Chartres, cédant à ce préjugé que des virus pris dans un sang infectieux doivent avoir une virulence capable de défier l'action de ce que j'appelle les cultures de virus, voulut inoculer des moutons non vaccinés par comparaison avec des moutons vaccinés, en se servant du sang d'un animal mort charbonneux. Le résultat fut celui de Pouilly-le-Fort : résistance absolue des vaccinés, mort des non-vaccinés.

Si le temps ne me pressait pas, je vous ferais connaître d'autres virus atténués par la même méthode que je viens de vous exposer. Les expériences en seront communiquées plus tard au public.

Permettez-moi cependant de ne pas terminer sans vous témoigner la grande joie que j'éprouve de penser que c'est comme Membre d'un Congrès médical international siégeant en Angleterre que je viens de vous faire connaître en dernier lieu la vaccination d'une maladie plus terrible peut-être pour les animaux domestiques que la variole pour l'homme. J'ai donné à l'expression de vaccination une extension que la Science, je l'espère, consacrera comme

un hommage au mérite et aux immenses services rendus par un des plus grands hommes de l'Angleterre, votre Jenner. Quel bonheur pour moi de glorifier ce nom immortel sur le sol même de la noble et hospitalière cité de Londres ! (Applaudissements prolongés.)

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XXIV (5e SÉRIE).

Pages.

Différence de potentiel des couches électriques qui recouvrent deux métaux en contact; par M. H. Pellat.... 5

Nouvelles analyses sur la jadéite et sur quelques roches sodifères; par M. A. Damour.......................... 136

Principe de la conservation de l'électricité; par M. G. Lippmann.. 145

Étude des cyanures doubles analogues aux ferrocyanures produits par les métaux de la classe du fer; par M. Armand Descamps.................................. 178

Sur la résistance électrique du vide; par M. E. Edlund.. 199

Faits pour contribuer à l'histoire des combinaisons iodées du plomb; par M. Alfred Ditte.................. 226

Sur la conversion de l'énergie rayonnante en vibrations sonores; par M. William Henri Preece........... 253

Le bolomètre; par M. S.-P. Langley................ 275

Sur la fixation de l'azote atmosphérique par la terre végétale; par M. Th. Schlœsing...................... 284

Pages.

Recherches sur la comparaison photométrique des diverses parties d'un même spectre; par MM. J. MACÉ DE LÉPINAY et W. NICATI 289

Mémoire sur l'hydrocellulose et ses dérivés; par M. AIMÉ GIRARD 337

Résultats des expériences faites avec des poussières provenant de la houillère de Seaham 384

Les phénomènes de la décharge électrique avec 14400 éléments au chlorure d'argent; par M. WARREN DE LA RUE. 433

Sur la viscosité des gaz; par M. WILLIAM CROOKES 476

Conférence sur les procédés électrométallurgiques; par M. HENRI BOUILHET 547

Discours du professeur PASTEUR au Congrès médical international 563

PLANCHE.

Pl. I. — Mémoire sur l'hydrocellulose et ses dérivés.

Pl. II. — Les phénomènes de la décharge électrique avec 14400 éléments au chlorure d'argent.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XXIV (5e SÉRIE).

6630 Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Augustins, 55.



Pl. II.

FAC-SIMILE DE PHOTOGRAPHIES.

